

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Makromolekulární chemie



Bc. Tereza Vitvarová

SLOUČENINY TERPYRIDINU: PŘÍPRAVA A KOMPLEXAČNÍ VLASTNOSTI

Terpyridine derivatives: preparation and complexation properties

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Jan Svoboda, Ph.D.

Praha 2011

Tato diplomová práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857 a grantového projektu GAUK č. 157810.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci vypracovala samostatně na Katedře fyzikální a makromolekulární chemie pod vedením RNDr. Jana Svobody Ph.D, částečně pak v rámci programu Erasmus ve skupině Équipe Régis Réau: Laboratoire du Phosphore et matériaux moléculaires, Groupe OM2: Organométallique et matériaux moléculaires, Université de Rennes 1, Rennes, Francie, a že jsem všechny použité prameny řádně citovala. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 1. května 2011.

.....

Vitvarová

Děkuji svému školiteli RNDr. Janu Svobodovi, Ph. D. za odborné vedení diplomové práce, trvalý zájem, cenné rady a pomoc při vyhodnocování výsledků.

Děkuji RNDr. Jiřímu Zedníkovi, Ph. D. za změření NMR spekter, přínosné rady a odborné postřehy.

Děkuji Doc. RNDr. Janu Sedláčkovi, Dr. za konzultaci tematiky polymerizace.

Děkuji Prof. RNDr. Jiřímu Vohlídalovi, CSc. za přívětivost a angažovanost v průběhu mého studia v zahraničí

Dále děkuji všem ostatním členům Katedry fyzikální a makromolekulární chemie, především kolegům ze skupiny Speciálních polymerů, za pomoc a ochotu při řešení celé řady dílčích problémů

V neposlední řadě děkuji své rodině za podporu během celého studia a tvorbu pevného domácího zázemí.

Abstrakt

Předkládaná práce se zabývá syntézou vybraných sloučenin terpyridinu a jejich ochotou tvořit komplexy s ionty zinečnatými a železnatými. Dále byly v této práci získané komplexy charakterizovány a byla posouzena jejich vhodnost jako stavebních bloků supramolekulárních struktur. Bylo zjištěno, že železnaté komplexy vybraných ligandů jsou sice stabilnější, ale ty zinečnaté mají kromě vysoké konstanty stability i výhodné fotofyzikální vlastnosti.

Předkládaná práce se dále zabývá tematikou polymerizace 4'-ethynyl-2,2':6',2''-terpyridinu, který v sobě kombinuje možnost pro tvorbu jak klasických polymerů, tak polymerů supramolekulárních a tím dává vzniknout polymerním sítím.

Poslední částí této práce se zabývá syntézou látek na bázi fosfolu, které jsou, tak jako terpyridinové sloučeniny, konjugovaným systémem.

Klíčová slova: terpyridin, komplexace, konstanta stability

Abstract

In this thesis we report synthesis of chosen terpyridine derivatives and their availability to make a complex with Zinc (II) ions and Iron (II) ions. These complexes were characterised and we studied their suitability to build supramolecular materials. Iron (II) complexes are more stable, but the Zinc (II) complexes are more suitable due to their good stability combined with great photophysical properties.

We also report the polymerization of 4'-ethynyl-2, 2': 6', 2''-terpyridine as substance, which combines in the structure the possibility to make common covalent and non-covalent polymers.

Last part of this thesis considers the synthesis of phosphole-based substances, which make as well as the terpyridine derivatives full conjugated system.

Keywords: terpyridine, complexation, stability constant

OBSAH

Seznam použitých zkratk.....	10
1 ÚVOD.....	12
2 LITERÁRNÍ PŘEHLED.....	13
2.1 Vodivé polymery.....	13
2.2 Supramolekulární chemie.....	13
2.3 Terpyridin- vlastnosti, použití a příprava.....	14
2.3.1 Syntéza terpyridinu a jeho derivátů metodou uzavírání kruhu.....	15
2.3.2 Syntéza terpyridinu cross-couplingovými reakcemi.....	16
2.4 Ethynylterpyridin.....	17
2.5 Komplexy terpyridin- kov.....	18
2.6 Metody studia komplexace.....	21
2.6.1 UV-VIS spektrometrie.....	21
2.6.2 ^1H NMR spektroskopie.....	21
2.6.3 Izotermická titrační kalorimetrie.....	22
2.7 Polymery odvozené od terpyridinu.....	22
2.7.1 Terpyridin jako součást postranního řetězce.....	22
2.7.2 Terpyridin jako součást hlavního řetězce.....	23
2.8 Fosfoly.....	24
2.8.1 Struktura fosfolu a s ní spjaté vlastnosti.....	24
2.8.2 Syntéza fosfolů.....	26

3 CÍLE PRÁCE.....	28
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	29
4.1 Použité chemikálie.....	29
4.2 Syntéza 4'-ethynyl-2,2':6',2''-terpyridinu.....	33
4.2.1 Příprava TPYOTf jako výchozí látky pro Sonogashirův coupling... 33	
4.2.2 Sonogashirův coupling- syntéza TMSTPY..... 34	
4.2.3 Syntéza 4'-[2-(triisopropylsilyl)-1-ethynyl]-2,2':6',2''-terpyridinu... 36	
4.2.4 Odtržení chránicí skupiny- Syntéza ETPY..... 36	
4.3 Polymerizace 4'-ethynyl-2,2':6',2''-terpyridinu.....	37
4.4 Komplexace.....	38
4.5 Fosfolý.....	39
4.5.1 Sonogashirův coupling.....	39
4.5.1.1 Syntéza 1,8-di(thien-2-yl)okta-1,7-diynu..... 40	
4.5.1.2 Syntéza 1,8-di(5-methylthien-2-yl)okta-1,7-diynu..... 40	
4.5.2 Fagan- Nugentova metoda.....	41
4.5.2.1 Syntéza 2,5-di[(5-R)-thien-2-yl]zirkoncyklopentadienu..... 41	
4.5.2.2 Syntéza 1-fenyl-2,5bis[(5-R)-thien-2-yl]thioxofosfolu..... 42	
4.5.2.3 Syntéza 2,2'-5,5'-tetra[(5-R)-thien-2-yl]-1,1'-bifosfolu..... 42	
4.5.3 Syntéza 1-fenyl-2,5-bis[(5-formyl)thien-2-yl]thioxofosfolu.....	43
4.5.3.1 Sonogashirův coupling - syntéza 1,8-bis[(5-formyl)thien-2-yl]okta-1,7-diynu..... 43	
4.5.3.2 Ochránění aldehydického vodíku- syntéza 1,8-bis[5-(1,3-dioxolan-2-yl) thien-2-yl]okta-1,7-diynu..... 43	

4.5.3.3	Syntéza 1-fenyl-2,5-bis[5-(1,3-dioxolan-2-yl)thien-2-yl]thioxofosfolu Fagan-Nugentovou metodou.....	44
4.5.3.4	Odtržení skupiny chrání aldehydický vodík.....	45
4.6	Metody charakterizace.....	46
4.6.1	UV-VIS spektrometrie.....	46
4.6.2	NMR spektroskopie.....	46
4.6.3	Fluorescenční spektroskopie.....	46
4.6.4	Plynová chromatografie.....	47
4.6.5	Gelová permeační chromatografie.....	47
5	VÝSLEDKY A DISKUSE.....	48
5.1	Syntéza trialkylsilylethynylterpyridinu.....	48
5.1.1	Optimalizace syntézy TMSTPY.....	48
5.2	Syntéza ethynylterpyridinu.....	49
5.3	Syntéza a charakterizace poly(ethynylterpyridinu).....	50
5.4	Komplexace ethynylterpyridinu s ionty zinečnatými a železnatými.....	54
5.4.1	Studium komplexace UV-VIS metodou.....	54
5.4.2	Studium komplexace Fe^{2+} a Zn^{2+} s ETPY pomocí emisních spekter..	56
5.4.3	Studium komplexace ETPY s Fe^{2+} a Zn^{2+} pomocí ^1H NMR spektroskopie.....	58
5.5	Komplexace TPYTHIO s Fe^{2+} a Zn^{2+}	64
5.6	Konstanty stability.....	67
5.7	Fosfoly.....	68

6 ZÁVĚR.....	72
7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	73

Seznam zkratek

ETPY	4'-ethynyl-2, 2':6', 2''- terpyridin
TPYTHIO	4'-thien-2-yl-2, 2':6', 2''- terpyridin
TPYOTf	4'-{[(trifluoromethyl)-sulfonyl]oxy}- 2, 2':6', 2''- terpyridin
TPYTMS	4'-[2-(trimethyl)silyl-1-ethynyl]-2,2':6', 2''- terpyridin
TPYTIPS	4'-[2-(triisopropyl)silyl-1-ethynyl]-2,2':6', 2''-terpyridin
TPY=O	2,6-di-2-pyridyl-4(1H)-pyridonu
M	kov
L	ligand
ML	komplex o poměru kov: ligand 1:1
ML ₂	komplex o poměru kov: ligand 1:2
THF	tetrahydrofuran
DCM	dichlormethan
TMS	trimethylsilyl
TIPS	triisopropylsilyl
acac	acetylacetonát
NBD	norbornadien
NEt ₃	triethylamin
BuLi	butyllithium
TMSAc	trimethylsilylacetylen
methioPPhSmethio	1-fenyl-2,5-di[(5-methyl)-thien-2-yl]thioxofosfol
thioPPhSthio	1-fenyl-2,5-di(thien-2-yl)thioxofosfol

CH ₃ OthioPPhSthioCHO	1,8-di[(5-formyl)thien-2-yl]okta-1,7-diyn
methioPPmethio	2,2'-5,5'-tetra[(5-methyl)-thien-2-yl]-1,1'-bifosfol
thioPPthio	2,2'-5,5'-tetra(thien-2-yl)-1,1'-bifosfol
tpy	2,2':6',2''-terpyridin
HFIP	1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan-2-ol
phen	fenantrolin
bpy	bipyridin
Cp	cyklopentadien
LEC	light emitting cells-světlo emitující buňky
OLED	organic light emitting diodes-organické světlo emitující diody
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital
PMMA	poly(methylmethakrylát)
VL	výchozí látka

terpyridinem je v této práci vždy míněn 2, 2': 6', 2''- terpyridin, nachází-li se terpyridin ve slovním spojení s derivátem (př. ethynylterpyridin), poloha tohoto derivátu je vždy ve 4' pozici

1 ÚVOD

Vývoj v posledních letech, zejména v oblasti komunikací, jen podnítil výzkum nových technologií. Mezi nejzkoumanější v posledních 50 letech patří jistě organické vodivé polymery, a to díky svým vlastnostem optickým a elektronickým. Vlastnosti těchto materiálů jsou ovlivňovány na molekulární úrovni jejich složením a na úrovni materiální pomocí uspořádání jejich řetězců. Díky tomu, že je poměrně snadné obě úrovně kontrolovat a modifikovat, dostávají se právě tyto materiály do popředí a konkurují materiálům tradičním, anorganickým. Zejména se věnuje pozornost polymerům obsahujícím heteroatomy (dusík, kyslík, síru), a to kvůli možnosti poskytování rozmanitých struktur, které vedou k materiálům o různých potřebných vlastnostech. Když v roce 1987 J. M. Lehn položil základy supramolekulární chemie, otevřela se tím možnost využít volných elektronových párů na heteroatomu a komplexací s různými ionty kovů vytvořit samovolně se uspořádávající se systémy, které díky svým laditelným vlastnostem, ať už fotofyzikálním či mechanickým mají širokou škálu použití. Tato laditelnou vychází především z variace relativně snadno připravitelných ligandů a jejich vlastností, které se dají kontrolovatelně modifikovat díky tvorbě různých derivátů. Mezi upravitelné vlastnosti chemického rázu pak patří hlavně stálost a rozpustnost sloučeniny, z těch fyzikálních pak vodivost a emise záření o různé vlnové délce.

2 LITERÁRNÍ PŘEHLED

2.1 Vodivé polymery

Polymerní materiály jsou užívány již desítky let, ze začátku především jako obalové, textilní či nosné materiály s izolačními vlastnostmi. Až v roce 1970, kdy Shirakawa poprvé demonstroval vodivost organického polymeru [1], toto tvrzení dokázal na polyacetylenu dopovaném jodovými parami. Druhý mezní objev v této oblasti učinil Holmes a kol. v roce 1990 [2], kdy popsal emisi světla organickými polymery, ke které docházelo po aplikaci elektrického napětí, což vedlo k rapidnímu zkoumání možnosti využití těchto materiálů při výrobě elektroluminiscenčních diod a jiných fotovoltaiických aplikací. Všechny vodivé organické polymery mají stejnou strukturu. Jedná se o lineární řetězce, kde se střídá jednoduchá vazba C-C, s vaznou násobnou, dochází zde tedy ke konjugaci vazeb. Kromě toho je pro vodivost polymerů dalším nezbytným předpokladem přítomnost nosičů náboje, které zprostředkovávají transport náboje po řetězci. Ty vznikají tzv. dopováním, na rozdíl od anorganických materiálů stačí k ovlivnění vlastností mnohem menší koncentrace dopantu.

2.2 Supramolekulární chemie

Supramolekulární chemie je obor chemie, zabývající se látkami, jejichž stavební bloky jsou drženy nekovalentními interakcemi, které jsou ve srovnání s kovalentními vazbami slabší a obvykle reverzibilní. Patří mezi ně elektrostatické interakce, vodíkové vazby, van der Waalovy síly a koordinační vazby kov-ligand [3]. Ty patří v posledních letech k nejsledovanějším, v závislosti na výběru ligandu i kovu se odvíjí výsledné použití látky a její vlastnosti se tak dají poměrně jednoduše modifikovat. Dále závisí na stabilitě komplexů, které kov s daným ligandem vytvoří. Čím stabilnější komplex, tím delší polymerní řetězec je možné očekávat. K nejstudovanějším ligandům patří N-heterocykly převážně pak bipyridin a terpyridin. Zatímco bipyridin-kovový komplex byl Blauem poprvé syntetizován již v roce 1888 [4], terpyridin, i přes to, že byl prvně syntetizován v 30. letech 20. století [5], tak komplexy s ním se začal studovat až během posledních několik desítek let [6].

2.3 Terpyridin- vlastnosti, použití a příprava

Terpyridin obsahuje 3 dusíkové atomy, je to tedy trojvazný ligand, jehož bohatá koordinační chemie a obecně vysoká vazebná afinita[7] k mnoha přechodným kovům a zřídka i kovům alkalických zemin spolu s výslednými redoxními a fotofyzikálními vlastnostmi dává vzniknout rozličným supramolekulárním strukturám a stejně tak zahrnuje velké množství potenciálních aplikací. Mezi nejstudovanější aplikace patří foto-elektrická konverze[8,9], světlo emitující chemické buňky (LEC)[10], luminiscentní systémy (OLED diody) nebo zařízení pro nelineární optiku[11]. Z dalších pak nesmí být opomenuto možné použití pro medicínské účely[12] a využití v katalýze[13]. Navíc ditopické a dendritické terpyridinové ligandy mohou tvořit polykovové struktury, které mohou být použity jako luminiscentní či elektrochemické senzory[14,15]. Kov-terpyridinové komplexy se také uplatňují při tvorbě tzv. chytrých materiálů, díky tomu, že v závislosti na vlastnostech okolí (pH nebo teplota), mohou měnit své vlastnosti[16]. V této souvislosti nesmí být opomenuto samouspořádání terpyridinových komplexů do nanostruktur (zlato, stříbro, CdS, TiO₂, uhlíkové nanotrubky)[17] a také na povrchu (sklo, ITO, zlato, grafit)[18].

Vzhledem k takto široké škále aplikací je nutné se zajímat i o potenciální deriváty terpyridinu, které ještě umocňují laditelnou vlastností, a jejich využití. K nejstudovanějším patří terpyridin nesoucí substituent na 4' pozici, který neporušuje konjugovanost systému. K 3 nejvíce užívaným typů takovýchto terpyridinů patří (I)terpyridin funkcionalizovaný fenylem- tzv. Kröhnkeho typ[19], (II) rigidní terpyridin ve tvaru písmene U, který je díky omezením v syntéze méně využíván[18] a (III) Ziesselův typ[20], kde je terpyridin funkcionalizován strukturami na základě ethynylu (viz Schéma 2.1)

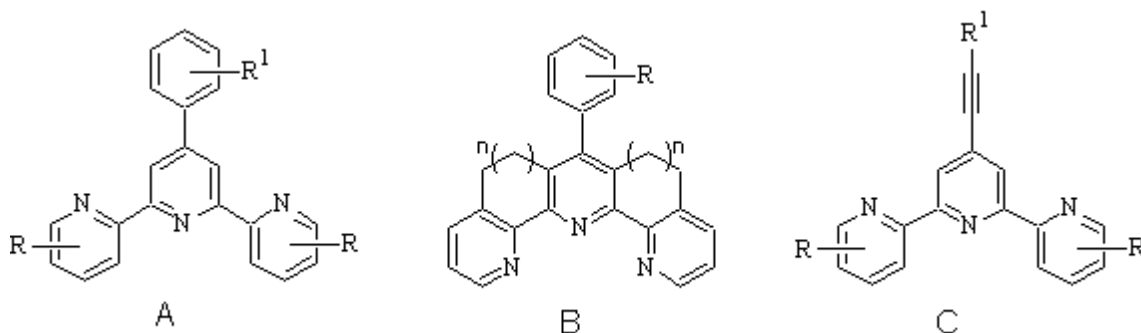


Schéma 2.1: Různé typy terpyridinových jednotek- Kröhnkeho typ (A), rigidní U-typ (B) a Ziesselův typ (C)

Modifikace nebo funkcionalizace terpyridinu vhodnými substituenty často vede k žadáným vlastnostem. Existují 2 způsoby jak terpyridinový kruh substituovat- 1) modifikovat výchozí látky tak, aby např. po provedení Kröhnkeho syntézy vznikl požadovaný produkt nebo 2) funkcionalizovat terpyridin pomocí cross-couplingových reakcí[21].

2.3.1 Syntéza terpyridinu a jeho derivátů metodou uzavírání kruhu

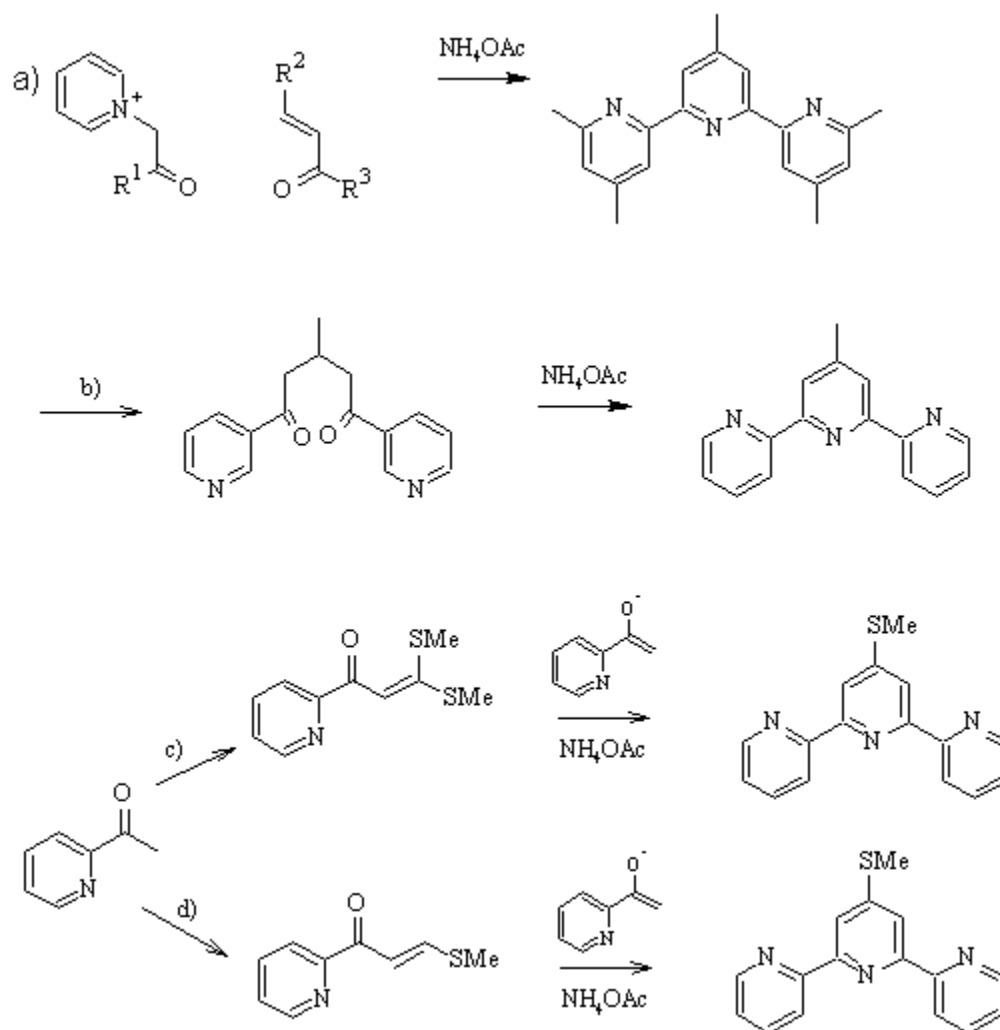


Schéma 2.2: Modifikace terpyridinu změnou výchozích látek [1]

Nejznámější metodou uzavírání kruhu je Kröhnkeho kondenzace (a, b), kdy (a) N-heteropyridiniová sůl reaguje s enonem v zásaditém prostředí, (b) probíhá reakce uzavírání kruhu 1,5-di(2-pyridyl)pentan-1,5-dionů za přítomnosti zdroje dusíku pro třetí

pyridinový kruh, Pottsova metoda (c) a Jamesonova metoda (d). Velkou nevýhodou těchto metod je vznik špatně oddělitelných vedlejších produktů v posledním kroku kondenzace.

2.3.2 Syntéza terpyridinu cross-couplingovými reakcemi

Terpyridin je také možné připravit cross-couplingovými reakcemi. To jsou takové reakce, při kterých se tvoří vazba C-C za působení organokovového komplexu jako katalyzátoru. K nejčastěji používaným katalyzátorům patří komplexy paladia, dále niklu, cínu či zinku. Cross-couplingová reakce je katalytický cyklus (viz Schéma 3), kdy prvním krokem je oxidativní adice (1) alkylhalogenidu na kovové centrum katalyzátoru, následuje transmetalace (2), cis-trans izomerizace (3) a redukční eliminace (4), kdy se vrátí kov ke svému původnímu oxidačnímu číslu a vznikne produkt [22].

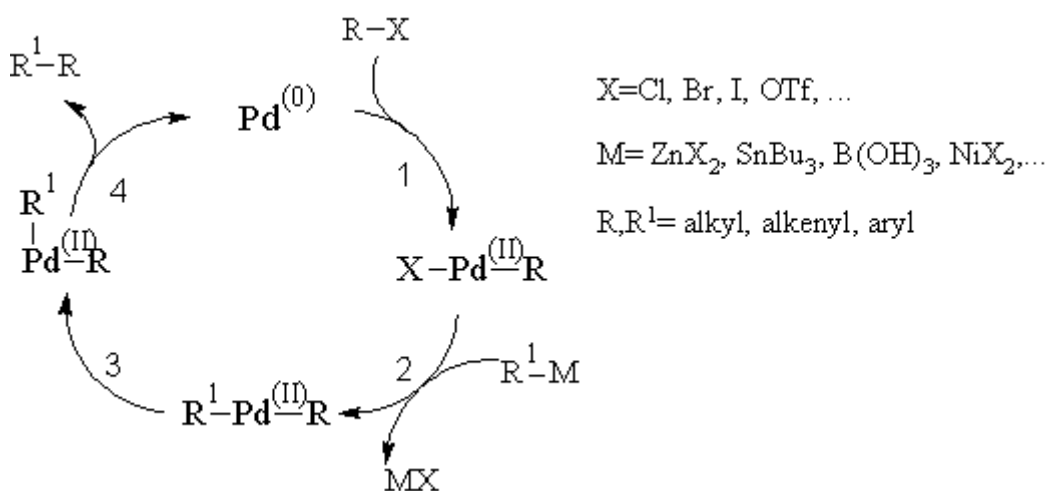


Schéma 2.3: Obecné schéma cross-couplingových reakcí

Stilleho coupling bývá často využíván pro přípravu terpyridinu, díky svým univerzálním stavebním principům, vysokým výtěžkům a řízené funkcionalizaci terpyridinu ve všech možných pozicích.

Další couplingové reakce se dají využít při tvorbě derivátů. Patří mezi ně Suzukiho coupling [23], kdy je druhá část produktu nesena na boronátech, Negeshiho coupling, kdy transmetalací reakce probíhá na niklu či Heckova reakce, která má odlišný mechanismus- navíc je zde krok nereduktivní inserce.

2.4 Ethynylterpyridin

Ethynylterpyridin je zajímavým derivátem terpyridinu z důvodu přítomnosti trojné vazby. Kromě využití terpyridinové jednotky ke komplexacím, může být využita ethynová část k polymerizaci, kopolymerizaci, či dokonce cyklotrimerizaci. Ani jedna z vyjmenovaných reakcí nebyla v literatuře s ethynylterpyridinem popsána, dané využití však bylo publikováno s ethynylbipyridinem[24]. Obrovský potenciál pak skrývá možná kombinace tvorby kovalentních řetězových struktur spojenými nekovalentními interakcemi vedoucí ke vzniku síťových struktur.

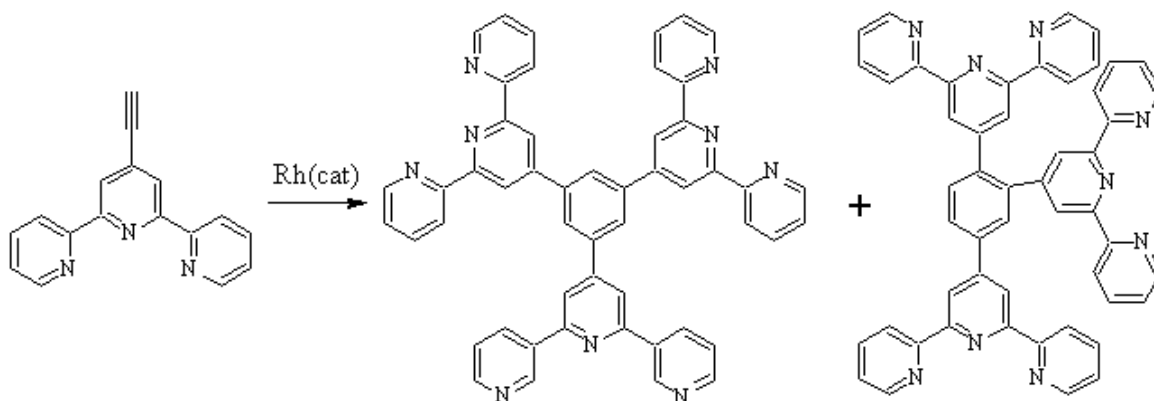


Schéma 2.4: Potencionální cyklotrimerizace ETPY

Ethynylterpyridin lze připravit Sonogashirovým couplingem viz Schéma č. 5. Výchozí látkou je buď TPYOTf (syntetizován dle literatury[25]) nebo bromterpyridinu (dostupný komerčně). V této práci byly vyzkoušeny oba postupy - viz experimentální část.

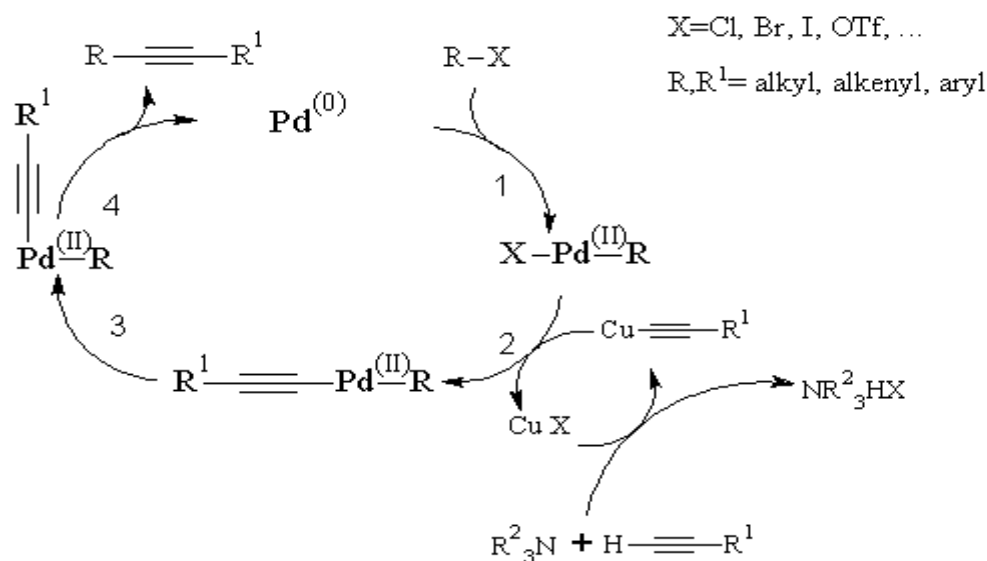


Schéma 2.5: Sonogashirův cross-coupling

2.5 Komplexy terpyridin- kov

V posledních desítkách let bylo popsáno nesčetné množství struktur odvozených od terpyridinu. Doslova milníkem v této oblasti bylo pak představení hexameru složeného z 6 M (tpy)₂²⁺ [26], a tak není divu, že se mnoho skupin zabývá tematikou koordinačních polymerů odvozených od terpyridinu, průkopnickou práci v této tematice vykonal Constable a kol [27]. Další skupinou systémů vystavěných z kov-terpyridinových komplexů jsou dendrimery[28], mřížovité struktury[29] a šroubovice[30]. Díky svým luminiscenčním vlastnostem, obzvláště komplexy ruthenia (II) a osmia (II) byly použity ke konstrukci funkčních supramolekulárních systémů, např. molekulární vlákna jako akceptor/donor energie[31]. Různé ruthenium-terpyridinové sloučeniny byly studovány jako fotoaktivní barviva v solárních článcích.[32]. Mimoto se terpyridin používá jako receptorová jednotka ve fluorescentních senzorech na rozpoznání kovových iontů[33,34] a aminokyselin [35]. Nedávno byly popsány složitější supramolekulární systémy nazývané „molekulární svaly“ založené na rotaxanech a katenanech odvozených od terpyridinu[36]. Tyto systémy fungují na základě odlišných stabilit terpyridinových a fenantrolinových komplexů s kovy v různých oxidačních stavech.

Hlavní strukturální vlastností komplexů typu [M(tpy)₂(X)₂] (kde X je Cl⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻) je síla vazby kov-ligand. S většinou iontů přechodných kovů (nízké oxidační stavy) tvoří terpyridin bis-komplex s pseudooktahedrální geometrií na kovovém centru.

Neodmyslitelná stabilita těchto komplexů je vysvětlována silnou zpětnou d- π^* donací kov-ligand a také dynamickým chelátovým efektem. V závislosti na kovovém centru závisí stabilita komplexu- viz Tabulka 2.1, kde K_1 reprezentuje hodnotu komplexu (M:L=1:1) a K_2 bis-komplexu (M:L= 1:2)[37]

Tabulka 2. 1: Konstanty stability komplexů terpyridinu a iontů vybraných kovů měřené ve vodě[37]

Kovový ion	Log K_1	Log K_2	Log β
Mn²⁺	4,4		
Fe²⁺	7,1	13,8	20,9
Co²⁺	8,4	9,9	18,3
Ni²⁺	10,7	11,1	21,8
Zn²⁺	6,0	5,2[15] ^a	11,9
	6,7[15] ^a		
Cd²⁺	5,1		

a) tato konstanta byla determinována pro komplex chloroterpyridin- Zn(II).

Výhodou použití nekovalentních vazeb je možnost ovlivnění jejich vlastností pomocí vnějších podmínek. Lze tak dosáhnout co nejvhodnějších a nejvýhodnějších vlastností pro následné užití polymeru. V případě je-li pomocí nekovalentní interakce kov-ligand tvořen polymer, nazýváme jej polymer koordinační. Tato interakce musí být dostatečně silná, aby držela pohromadě polymerní řetězec i v roztoku.

Hlavní rozdíl mezi kovalentními a supramolekulárními polymery je v závislosti délky řetězce na vazebné konstantě. Ta je vztažena na koncentraci monomeru tímto způsobem[38]:

$$DP \sim (K[M])^{1/2} \quad (2.1)$$

Ze vztahu (2.1) vyplývá, že vysoké hodnoty stupně polymerizace mohou být dosaženy pouze za přítomnosti vysoké koncentrace monomeru a kov-ligandových koordinačních vazeb s dostatečnou hodnotou konstanty K . Tento vztah je samozřejmě pravdivý pouze pro plně vratné děje. Navíc záleží na vnějších podmínkách, jako je pH a teplota, jejich změnou může dojít k přeskočení monomerní-polymerní stav u reverzibilních polymerů. Pro dosažení co nejvyšší délky řetězce, je tedy důležité, aby konstanta stability byla co nejvyšší a zároveň popisovala plně vratný děj. Tyto dvě vlastnosti se však navzájem téměř vylučují [39], tudíž je nezbytná studie stability kovových ligandů, při jejich výběru k syntéze supramolekulární látky. Termodynamické vlastnosti jsou vyjádřeny individuální vazebnou konstantou nebo celkovou vazebnou konstantou a poskytují informace o stálosti komplexu (viz Tabulka 2.2).[39]

Tabulka 2.2: Vazebné a funkční vlastnosti vybraných terpyridinových komplexů

Kov	Vazebná konstanta ve vodě	Magnetické vlastnosti	Elektronické interakce s terpyridinovým ligandem
Fe^{2+}	$1,3 \cdot 10^7$	Paramagnetismus	Silné
Co^{2+}	$2,5 \cdot 10^8$	Paramagnetismus	Průměrné
Ni^{2+}	$5,0 \cdot 10^{10}$	Paramagnetismus	Průměrné
Zn^{2+}	$1,0 \cdot 10^6$	Diamagnetismus	Slabé

Nejideálnější kombinací pro přípravu koordinačních polymerů je systém poskytující komplex o velké termodynamické stabilitě kombinované s kinetickou labilitou. Tato kombinace zajišťuje formování vysokomolekulárních polymerů díky stabilní komplexové vazbě a zděděným výhodám reverzibilní vazby nekovalentního supramolekulárního systému. Vzhledem k tomu, že většina aplikací si žádá vysoký polymerizační stupeň, a růst koncentrace monomeru nemůže být realizován v mnoha případech díky omezením, jako je nedostatečná rozpustnost, je kontrola vazebné konstanty nejvíce důležitá. Zvýšené hodnoty konstanty K může být dosaženo kombinací násobných interakcí vazebných míst, nejjednodušší je použití chelátových ligandů a multivalentních kovových iontů. Podobná strategie byla použita i pro polymery s vodíkovou vazbou: použití čtyřnásobné vodíkové vazby namísto trojnásobné[40]. Na vazebnou konstantu

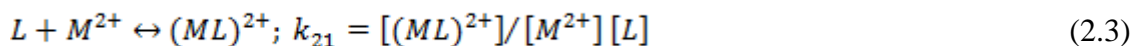
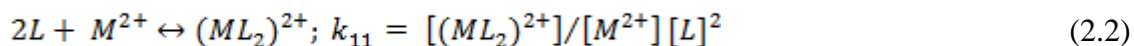
může mít vliv i použitý ligand. Například komplex phen/ Zn^{2+} vykazuje konstantu o řád vyšší než komplex bpy/ Zn^{2+} [41].

Studie termodynamiky komplexace mezi terpyridinem a sérií iontů přechodných kovů [42] ukázala, že zinečnaté ionty poskytují reversibilní komplexaci s vysokou hodnotou vazebné konstanty. To je vhodné pro výstavbu rozsáhlých reversibilních polymerních struktur. Mezi další výhody zinečnatých iontů patří to, že neinterferují s fluorescencí, takže mohou být realizovány silně fluorescentní polymery

2.6 Metody studia komplexace

2.6.1 UV-VIS spektrometrie

Přídavek kovu k roztoku ligandu vyvolá rozsáhlé změny v absorpčním spektru. Tyto změny byly analyzovány [43] jako funkce množství přidané soli iontu (M^{2+}), aby byla zjištěna konstanta stability komplexů kov: ligand (1:1 a 1:2). Konstanty pro tyto dva stavy byly zjišťovány na základě rovnic



V jiné studii byly jednotlivé komplexy získány smícháním soli různých kovů a terpyridinu v daném poměru. U všech komplexů byla proměřena UV-VIS spektra a všechny komplexy vykazují bathochromní posun po přidání kovu. Komplexy Ru (II) a Fe (II) byl navíc pozorován pás ve viditelné oblasti spektra, odpovídající MLCT přechodu [1].

2.6.2 ^1H NMR spektroskopie

Tato technika se zakládá na rozdílném NMR spektru pro jednotlivá chemická individua (L, ML_2 , ML) a na základě porovnání intenzit jednotlivých signalů, lze určit zastoupení jednotlivých individuí. Tento rozdíl je nejvíce markantní v posunu signálu A6 protonu a také B3. Příčina tohoto posunu je v odlišné konfiguraci samotného ligandu a ligandu v komplexu. Kromě vlivu vazby kov-ligand je rozdíl i v chemickém okolí, ve volném ligandu zaujímají dusíky anti orientaci, zatímco v komplexu je to orientace syn, kvůli možnosti koordinace. Terpyridin je typicky zobrazován v cis/cis konformaci s ohledem na kontaktní úhel N-C-C-N vazeb ve snaze zvýraznit jeho schopnost vystupovat

jako chelatační ligand (Schéma 2.6). Nicméně nesmíme zapomínat, že v pevném stavu, v nekomplexované a neprotonované formě zaujímá terpyridin trans/trans konformaci (Schéma 2.6), která je vysvětlena sterickou repulzí vodíkových atomů v ortho poloze v kombinaci s elektrostatickým pnutím volných elektronových párů dusíku.

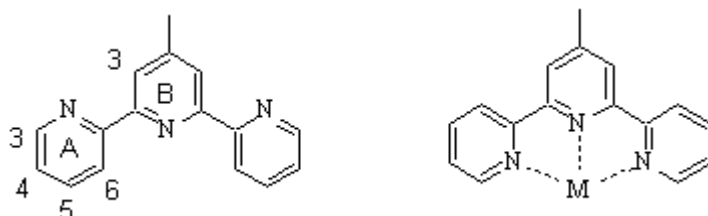


Schéma 2.6: Znázornění terpyridinu v trans konformaci (vlevo) a cis konformaci (vpravo)

2.6.3 Izotermická titrační kalorimetrie

Izotermická titrační kalorimetrie [44] je metodou, která poskytuje veškerou termodynamickou charakterizaci chemické vazby (ΔH_0 , ΔG_0 , S_0 a stechiometrii). Měření je založeno na základě elektrické kompenzace tepla, spotřebovaného vazebným procesem. S použitím základních rovnic (2.2) fyzikální chemie, je možné ze získaných hodnot vypočítat vazebnou konstantu.

$$\Delta G_0 = -RT \ln K = \Delta H_0 - T\Delta S_0 \quad (2.4)$$

2.7 Polymery odvozené od terpyridinu

Zatímco bipyridin byl začleňován do polymerního řetězce již od 70. let 20. století, první polymerní řetězec obsahující terpyridin v hlavním řetězci byl popsán až v roce 2002 [45]. Toto zpoždění je způsobeno náročnější syntézou příslušných terpyridinových jednotek. Terpyridin lze do polymerního řetězce zabudovat dvěma způsoby a) jako součást postranního řetězce, b) jako součást hlavního řetězce.

2.7.1 Terpyridin jako součást postranního řetězce

Tyto polymery byly publikovány jako první a byly syntetizovány snadnou cestou-polymerizací monomerů, které byly navázaný nejčastěji ve 4'-pozici na terpyridinovou jednotku. První popsané polymery obsahující terpyridin byly popsány Pottsem a vznikly radikálovou polymerizací vinylterpyridinu [46]. Později Hanabusa a kol. publikovali sérii

látek, ve kterých byl použit 4'-[4-(2-akryloyloxyethoxy) fenylterpyridin nebo 4'-(4-styryl)-terpyridin jako monomer či ko-monomer[47]. Tew a kol [48] připravili kopolymer odvozený od terpyridinu substituovaného methylmethakrylátem. Při studiu jeho vlastností poukázal na růst viskozity po komplexaci s měďnatými ionty. Podobnou studii provedli i Schubert a Hofmeier [49], kdy zjistili, že viskozita je závislá na procentuálním zastoupení terpyridinu v makromolekule. Byla popsána příprava i odlišným způsobem: Schubert a kol. nejprve nechali reagovat komerční poly(vinylchlorid) s (2-merkaptofenyl) metanolem, čímž zavedli volnou hydroxy skupinu a vzniklý kopolymer se mohl naroubovat terpyridinem nesoucím izokyanátovou skupinu, což vedlo ke vzniku kopolymeru vinylchloridu. Navíc takto začleněný terpyridin nabízí prostor ke komplexaci a následnému roubování polymerů. Takto modifikované polymery byly popsány např. Hellerem [50], jako kovová spojka byly použity rutnaté ionty, jejichž komplex s terpyridinem patří k nejstálejším. Terpyridin může také sloužit jako chemosenzor pro kovové ionty, Kimura a kol[51] zkoumali vliv jednotlivých kovů na emisi poly(p-fenylenvinylenu), kdy byl každý druhý fenyl substituován terpyridinem. Zatímco řada kovů (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , ...) působila jako zhasič fluorescence, posun ke kratším vlnovým délkám a následné zhasnutí emise byl zaznamenán u kovů jiných (Pd^{2+} , Ru^{2+}), naopak zinečnaté ionty působily posun emise k větším vlnovým délkám.

2.7.2 Terpyridin jako součást hlavního řetězce

Existují 2 hlavní přístupy, jak začlenit terpyridin a jeho komplexy do hlavního polymerního řetězce: a) funkcionalizace modifikovaných polymerů terpyridinovými ligandy nebo b) použití funkcionalizovaného terpyridinu jako iniciátoru (konvergentní postup, na jehož začátku je nezakomplexovaný terpyridin). Tyto polymerické terpyridinové startéry mohou být buď monosubstituované nebo telechelické povahy, mající více než jednu terpyridinovou jednotku v řetězci. Terpyridinové jednotky na obou koncích řetězce dovolují přístup k lineárně prodlouženým řetězcům obsahující kovové spojky.

V roce 1995 Constable prezentoval obecný koncept o bis-terpyridinových funkčních jednotkách, které by po přidání kovových iontů měly poskytnout koordinační polymery[52]. Byla to hlavně práce Kurtha a kol. a Rehahna[53,54] a kol., kteří ke konci 20. století studovali tento koncept použitím monodisperzních di-terpyridinů jako monomerů, aby vytvořili např. koordinační polyelektrolytové vrstvy. Pro přípravu fotoaktivních mechanicky odolných gelů byl Beckem a Rowanem[55] prezentován

poněkud novátorský přístup. A to použitím ligandu odvozeného od tpy: 1,6-bis- (1'-methylbenzimidazolyl)-4-hydroxypyridinu. Ditopická jednotka může tvořit komplexy s ionty přechodných kovů jak v poměru 2:1 tak 3:1 v případě lanthanoidů. Posledně zmiňované komplexy mohou fungovat jako větvíci místo a jsou zodpovědné za gelovatění, když je jejich malé procento aplikováno na koordinační polymery. Protože jsou komplexy lanthanoidů méně stálé, mohou být větvíci místa v gelu zničena ohřevem nebo mechanickým poškozením. Když je ale vzorek ponechán v klidu a chladu, tak se gel znovu zformuje.

2.8 Fosfoly

Zařazení polymerů do vodivostní skupiny (polovodič, izolant, vodič) je, tak jako u jejich klasických analogů, i u organických polymerů dáno šířkou zakázaného pásu, resp. vzdáleností HOMO a LUMO hladiny. To ovlivňují zejména strukturní faktory jako je torzní úhel mezi monomerními jednotkami v řetězci. Čím je menší, tím je pohyb náboje po řetězci jednodušší. Proto se od polyacetylenů přešlo k jejich fixované strukturní formě polythiofenům a polypyrrolům, kdy přidáný heteroatom stabilizuje prostorové uspořádání vazebné konjugace. K nově zkoumaným látkám patří polymery odvozené od fosfolu.

2.8.1 Struktura fosfolu a s ní spjaté vlastnosti

Fosfol je fosforový analog pyrrolu (Schéma 2.7). Odlišuje se od něj ale několika zásadními vlastnostmi. Zatímco dusík v pyrrolu má planární geometrii a jeho volný elektronový pár je součástí vnitrokruhové delokalizace, fosfor přijímá pyramidovou geometrii a jeho volný elektronový pár není začleněn do vnitrokruhové delokalizace elektronů. Tím je způsobena slabší aromaticita cyklu (Tabulka 2.3) [56], která ale podporuje chinoidní formu při tvorbě polymeru a tudíž i větší delokalizaci elektronů podél řetězce.

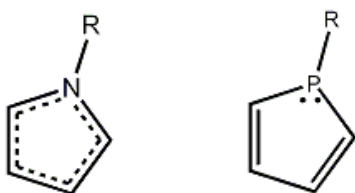


Schéma 2.7: Porovnání struktury fosfol, pyrrol

Tabulka 2.3: Hodnoty aromaticity vybraných heterocyklů

/látko	Pyrol	Thiofen	Fosfol
HOMA	0,88	0,90	0,56
ASE	20,57	18,57	3,20
NICS	-14,86	-13,80	-5,43

Nezačleněnost volného elektronového páru fosforu je způsobena jeho silným S charakterem a tudíž špatným orbitalovým přesahem, a tedy nemožností podílet se na vnitrokruhové delokalizaci, ale dává vzniknout novému fenoménu, zvanému σ - π konjugace, kdy dochází k překrytí σ vazby P-R s dienickým systémem[57]. Naopak výhodou tohoto uspořádání je reaktivita již zmíněného páru, díky níž dochází k chemickým modifikacím (Schéma 2.8). Ty jsou v podstatě dvojího typu: (I) dochází ke komplexaci především s Au(I), Cu(I)[58-63] a (II) oxidace- prostřednictvím kyslíku, síry či elektrofilního ataku[64, 65]. Spolu s různými substituenty v 2 a 5 poloze, tak fosfoly mají široký záběr využití: katalyzátory[66, 67], nelineární optika[60], supramolekulární chemie[61,68,69], OLED diody[70], polymery[71, 72].

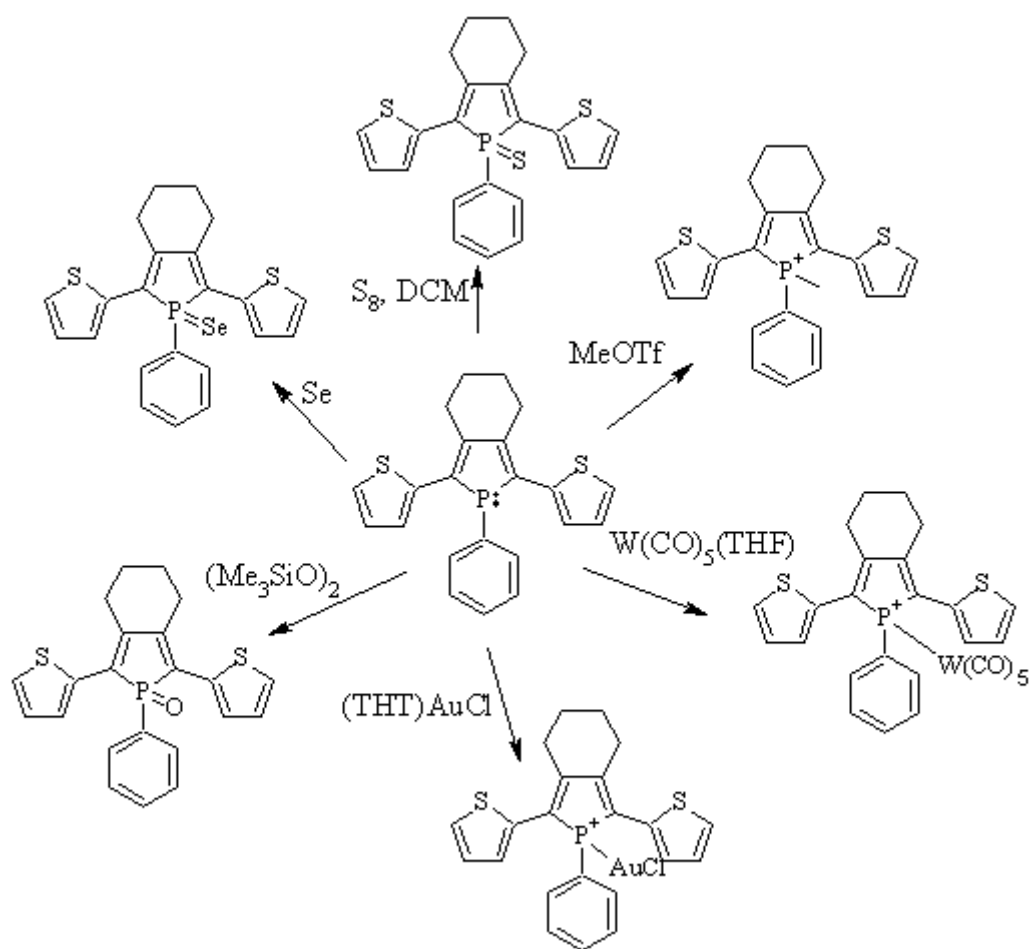


Schéma 2.8: Reaktivita volného elektronového páru fosforu

2.8.2 Syntéza fosfolů

Syntéza fosfolů, ať už typu PP nebo typu PPhS, se skládá z 3 kroků (Schéma 2.9)

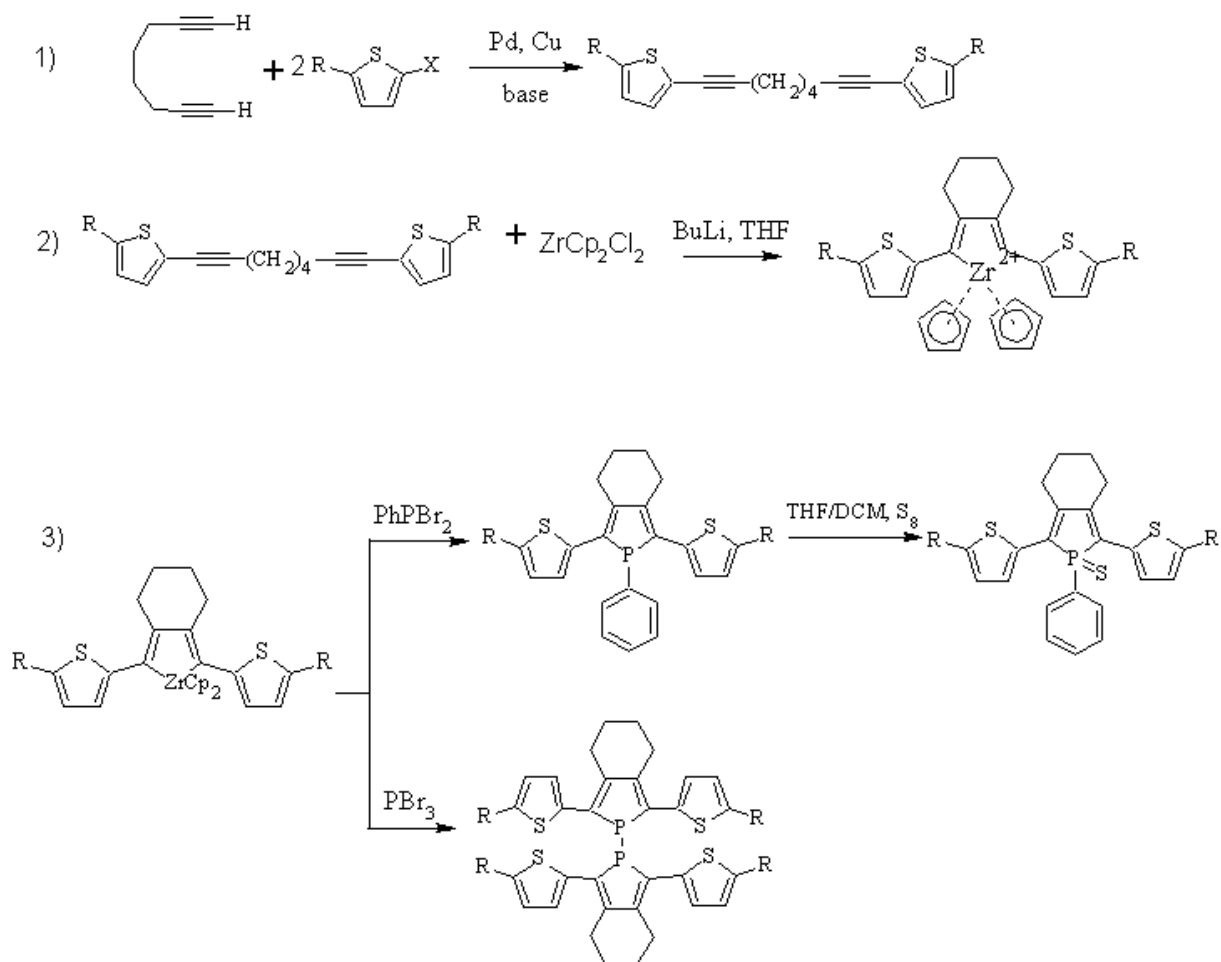


Schéma 2.9: Trojkroková syntéza fosfolů

Prvním krokem je Sonogashirův coupling, probíhající v zásaditém prostředí NEt_3 . Druhým krokem je vznik zirkoncyklopentadienu pomocí Fagan-Nugentovy metody [73]. Tato reakce je vlastně oxidativní kapling dienu zirkocenem. Následující třetí krok je pak výměna ZrCp_2 s fosforem, jejíž mechanismus není zcela přesně znám. Mechanismus 2. kroku viz Schéma 2.10.

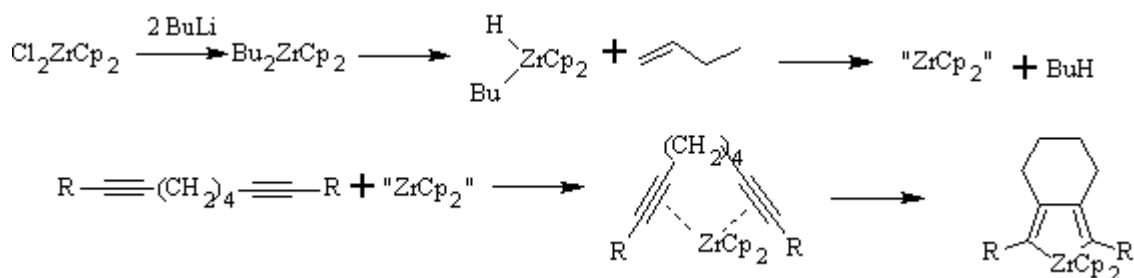


Schéma 2.10.: Mechanismus tvorby zirkoncyklopentadienu

3 CÍLE PRÁCE

Cílem této práce bylo prověřit vhodnost 4'-ethynyl-2,2':6,2''-terpyridinu jako ligandu pro tvorbu koordinačních polymerů a porovnat jeho komplexační chování s 4'-thien-2-yl-terpyridinem. Dalším cílem bylo polymerizovat připravený ethynylterpyridin.

- Syntetizovat 4'-ethynyl-2,2':6,2''-terpyridin
- Prostudovat komplexaci 4'-ethynyl-2,2':6,2''-terpyridinu s ionty zinečnatými a železnatými pomocí UV-VIS spektroskopie, NMR spektroskopie a emisní spektroskopie
- Polymerizovat 4'-ethynyl-2,2':6,2''-terpyridin
- Syntetizovat vybrané látky na bázi fosfolu

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1. Použité chemikálie

- Reagencie

4'-Brom-2,2':6',2''-terpyridin	$C_{15}H_{10}BrN_3$	>96,0%	TCI TOKYO KASEI
(Trimethylsilyl)acetylen	$(CH_3)_3SiC\equiv CH$	98%	Acros Organics
(Triisopropylsilyl)acetylene	$[(CH_3)_2CH]_3SiC\equiv CH$	>99,8%	Sigma Aldrich
Octan amonný	$CH_3CO_2NH_4$	97%	Lachner
Hexahydrát chloristanu zinečnatého	$Zn(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$		katedra anorganické chemie PřF UK
Hexahydrát chloristanu železnatého	$Fe(ClO_4)_2 \cdot xH_2O$	>98%	Sigma Aldrich
Anhydrid kyseliny trifluormethansulfonové	$(CF_3SO_2)_2O$	>99%	Sigma Aldrich
Fluorid draselný	KF	>99%	Sigma Aldrich
Bis(cyklopentadienyl)zirkondichlorid	$(C_5H_5)_2ZrCl_2$	>99%	STREM chemicals
1,7-Oktadiyn	C_8H_{10}	99%	Acros Organics
2-Jodothiopen	C_4H_3IS	>98%	Acros Organics

2-Jodo-5-methylthiofen	C ₅ H ₅ IS	97%	Sigma Aldrich
5-Bromo-thiofen-2-yl-karbaldehyd	C ₅ H ₃ BrOS	97%	Acros Organics
Etylenglykol	HOCH ₂ CH ₂ OH	99,8%	Sigma Aldrich
Kyselina paratoluensulfonová	C ₇ H ₈ O ₃ S	97,5%	Acros Organics
1,5-(Di-2-pyridyl)pentan-1,3,5-trion	(C ₅ H ₄ N) ₂ C ₅ H ₄ O ₃	připraven Štenclovou, popsána bakalářské práci[74]	Bc. P. syntéza v její

• **Rozpouštědla**

Triethylamin	$(C_2H_5)_3N$	>99%	Fluka
Isopropylamin	$(CH_3)_2CHNH_2$	>99%	Sigma Aldrich
Diethylether	$(C_2H_5)_2O$	> 99%	Lachner
Dichlormethan	CH_2Cl_2	99,9%	Lachner
Metanol	CH_3OH	>99,9%	Sigma Aldrich
Tetrahydrofuran	C_4H_8O	>99,9%	Sigma Aldrich
Pyridin	C_5H_5N	>99%	Sigma Aldrich
Hexan	C_6H_{14}	>99%	Lachner

Acetonitril	CH_3CN	>99%	Riedel de Haën
1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-ol	$\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_6\text{O}$	99,5%	Acros Organics
Toluen	C_7H_8	99,5%	Lachner
Heptan	C_7H_{16}	99%	Sigma Aldrich
Pentan	C_5H_{12}	99%	Sigma Aldrich
1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol- d_2	$\text{C}_3\text{D}_2\text{F}_6\text{O}$	99%	Sigma Aldrich
d_3 -Chloroform	CD_3Cl	99,8%	Chemotrade
d_3 -Acetonitril	CD_3CN	99%	Armar Chemicals
d_2 -Dichlormethan	CD_2Cl_2	99,9%	Sigma Aldrich
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	denaturovaný	

Tetrahydrofuran byl pro veškeré syntetické reakce čerstvě destilován pod argonem z lithium aluminium hydridu LiAlH_4

- Katalyzátory**

(Acetylacetonato)(norbornadien)rhodium(I)	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Rh}$	Sigma Aldrich
Jodid měďný	CuI	Aldrich
Tetrakis(trifenylfosfin) palladium	$\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4$	Sigma Aldrich
Bis(trifenylfosfin) dichloropalladium (II)	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2$	Sigma Aldrich
Bromid fosforitý	PBr_3	Acros Organics

Dibromfenyl fosfin

$\text{C}_6\text{H}_5\text{PBr}_2$

připravený
V.Deborde —
département
organométalliques et
matériaux moléculaires,
Université de Rennes 1

• **Ostatní**

Síran hořečnatý

$\text{Mg}(\text{SO}_4)$

Aldrich

Hydrogenuhličitan sodný

NaHCO_3

Acros organics

Oxid křemičitý, prášek

SiO_2

Prolabo

Silika gel 0,06-0,2mm

SiO_2

Acros

Florisil 60-100mesh

MgO_3Si

Fluka

Celite 545

Fluka

Aktivní uhlí

4.2 Syntéza 4'-ethynyl-2,2':6', 2''-terpyridinu

4.2.1 Příprava TPYOTf jako výchozí látky pro Sonogashirův coupling

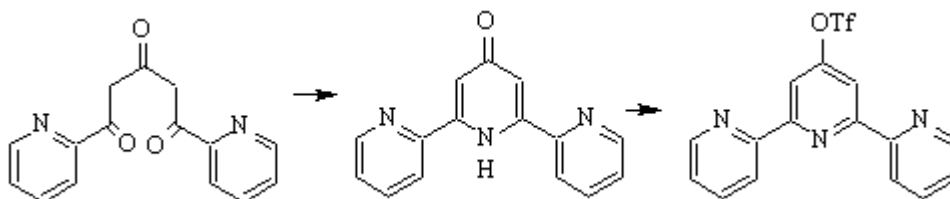


Schéma 4.1: Syntéza TPYOTf

Krok 1- Syntéza TPY=O

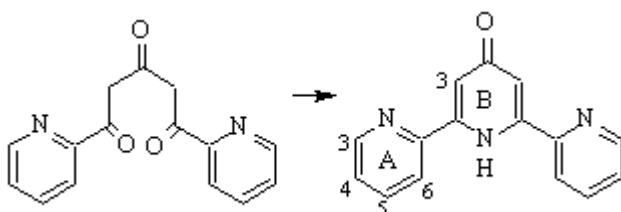


Schéma 4.2: Syntéza 2,6-di-2-pyridyl-4(1H)-pyridonu

2 gramy 1,5-(di-2- pyridyl)pentan-1,3,5,- trionu a 4,1 g octanu amonného byly rozpuštěny v 50 mL etanolu a pod refluxem ohřívány přes noc. Vznikla tmavě hnědá kapalina, která byla následně odpařena na ½ dosavadního objemu a dána do chladu kvůli krystalizaci. Vznikla tmavě hnědá pevná látka. Směs byla zfiltrována a usušena. Čistota produktu byla ověřena pomocí ^1H NMR. Výtěžek 19%, 0,3673 g.

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 8,9-7,2 (m, 10H, A3-6,B3); 7,10 (s,1H, NH)

Krok 2: Syntéza TPYOTf z TPY=O

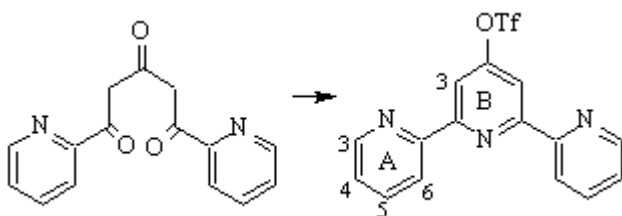


Schéma 4.3: Syntéza 4'-{[(trifluoromethyl)-sulfonyl]oxy}- 2, 2':6', 2''- terpyridinu

0,3673g 2,6-di-2-pyridyl-4(1H)-pyridonu bylo ve Schlenkově baňce pod argonem rozpuštěno v 5mL suchého pyridinu (vysušeném na molekulárním síti) při teplotě 0°C byl pomalu přidán anhydrid kyseliny trifluoromethansulfonové (0,8943g) a mícháno 30 min při 0°C . Poté byla odstraněna studená lázeň a reakční směs se míchala po dobu 48 hodin.

Poté byla nalita do 50 mL studené destilované vody a po půl hodině míchání, byla reakční směs zfiltrována na fritě a promyta 50 mL studené destilované vody. Po usušení byla provedena krystalizace z hexanu (15ml). Výsledný produkt byla bílá pevná látka. Výtěžek 47,03%, 0,2643g.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,8-7,3 (m, 10H, A3-6, B3)

4.2.2 Sonogashirův coupling- syntéza TMSTPY

R= OTf nebo Br

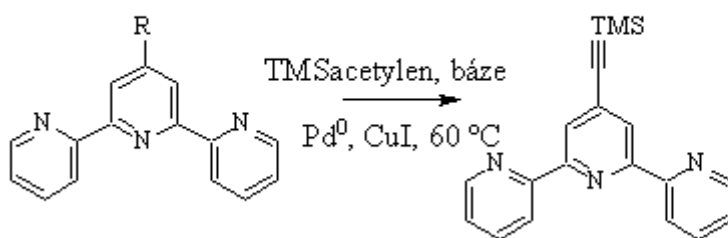


Schéma 4.4: Syntéza 4'-[2-(trimethyl)silyl-1-ethynyl]-2,2':6',2''-terpyridinu

a) Z TPYOTf

Do Schlenkovy baňky bylo přesunuto 0,2643 g 4'-[(trifluoromethyl)sulfonyl]oxy-2,2':6',2''-terpyridinu a rozpuštěno v 10 mL destilovaného THF, k tomu bylo přidáno 0,2 mL trimethylsilylacetylenu a 3,3 mL ethynylterpyrid. Poté bylo přidáno kvantitativní množství jodidu měďného a paládiového katalyzátoru ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$). Konverze výchozích látek byla detekována pomocí TLC. Po dokončení reakce, byla reakční směs opatřena aktivním uhlím a zfiltrována přes Celite. Filtrát byl odpařen a přečištěn kolonovou chromatografií na silikagelu (DCM). Zisk 0%, 0g.

b) Ze 4'-bromo-2,2':6',2''terpyridinu [75]

Nejprve bylo třeba tuto reakci optimalizovat a nalézt vhodné podmínky pro co nejvyšší zisk trimethylsilylethynylterpyridinu. Proto byl proveden set reakcí. Do Schlenkovy baňky bylo naváženo příslušné množství bromterpyridinu a ekvivalentní množství katalyzátorů a baňka byla naplněna inertní atmosférou, byla přidána báze a stechiometrické množství TMSAc. Vždy po uplynutí reakční doby byla reakční směs zfiltrována a promyta etherem, filtrát byl odpařen a zanalyzován. Změny v reakční směsi byly pozorovány pomocí plynové chromatografie (konverze výchozích látek) a ^1H NMR

spektroskopie (přítomnost trojné vazby současně se signály příslušející terpyridinové jednotce).

Tabulka 1: Optimalizace syntézy ethynylterpyridinu

zkratka	katalyzátor	báze
TPYTMS1	Pd (PPh ₃) ₄	n-propylamin
TPYTMS2	Pd (PPh ₃)Cl ₂	diisopropylamin
TPYTMS3	Pd (PPh ₃)Cl ₂ + tributylfosfin	diisopropylamin
TPYTMS4	PPh ₃ Cl ₂	diisopropylamin + benzen
TPYTMS5	Pd (PPh ₃) ₂ Cl ₂ + CuI	diisopropylamin

U látek označených jako TPYTMS 1, 2 a 4 nedošlo dle analýzy na plynovém chromatografu k žádné změně.

Filtrát látky označené jako TPYTMS3 dle ¹H NMR vykazoval známky přítomnosti trojné vazby ve své struktuře, proto byl krystalizován z DCM/MeOH (95/5, v/v). Vzniklé krystaly byly přečištěny kolonovou chromatografií na silikagelu (DCM, zvyšována polarita přidáváním MeOH). Zisk 0g.

Látka TPYTMS5 byla po uplynutí standardní reakční doby vytvořena pouze z 50% (dle analýzy na plynovém chromatogramu), proto byla reakční doba prodloužena a byly přidány katalyzátory a báze. Poté byla reakční směs opět zfiltrována a promyta etherem. Sraženina byla pročištěna kolonovou chromatografií na silikagelu a eluovaný produkt následně přečištěn deskovou chromatografií (DCM/MeOH= 95/5, v/v). ¹H NMR spektroskopie potvrdila čistotu, ale vzniklý produkt byl určen jako ethynylterpyridin. Zisk 2 mg, 2%.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8,70 (s, 2H); 8,58 (d, *J* = 7,2, 2H); 8,52 (s, 1H); 7,85 (s, 3H); 7,33 (s, 3H); 3,30 (s, 1H)..

4.2.3. Syntéza 4'-[2-(triisopropylsilyl)-1-ethynyl]-2,2':6',2''-terpyridinu

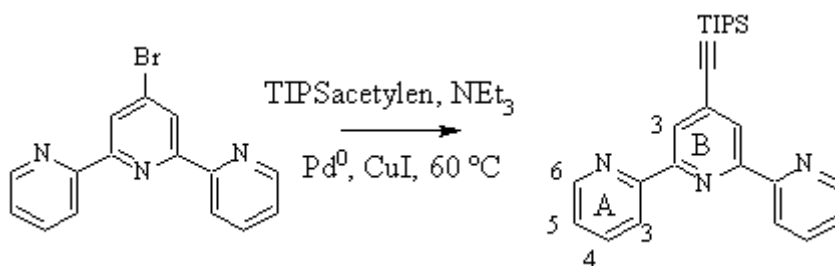


Schéma 4.5: Syntéza 4'-[2-(triisopropyl)silyl-1-ethynyl]-2,2':6',2''-terpyridinu

Do Schlenkovy baňky bylo naváženo 0,1998g bromterpyridinu, 0,087 g CuI a 0,09 Pd(PPh₃)₂Cl₂ a odplyněno pod vakuem. Pod inertní atmosférou byl přidán triethylamin (15mL) a triisopropylsilylacetylen (0,14 mL). Reakční směs byla v silikonové lázni při teplotě 55°C míchána přes noc a poté odpařena. Zkušebně byla nepatrná část produktu nanesena na silikagel a přečištěna- bez úspěchu. Leč po extrakci etherem vznikly oranžovo-žluté krystalky a NMR prokázalo čistý produkt. Výtěžek 79,45%, 0,2109g.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8,70 (d, *J* = 4,1, 2H, A6); 8,58 (d, *J* = 7,8, 2H, A3); 8,46 (s, 2H, B3); 7,85 (t, *J* = 7,7, 2H, A4); 7,33 (t, *J*=5,7 2H, A5); 1,13 (s, 3H, iPr-CH); 1,07 (s, 18H, iPr-CH₃)

IR (KBr, cm⁻¹) 2943(s), 2891(m), 2865(s), 2064 (ν_{C≡C}, w), 1600(w), 1582(w), 1567(w), 1534(w), 1465(s), 1389(m), 1367(w), 1263(w), 1069(w), 1014(w), 995(m), 923(w), 905(w), 895(w), 881(m), 793(m), 742(w), 734(w), 707(w), 679(s), 668 (s), 648(s), 625(m), 538(w), 459(w), 414(w)

4.2.4 Odtržení chránicí skupiny- Syntéza ETPY

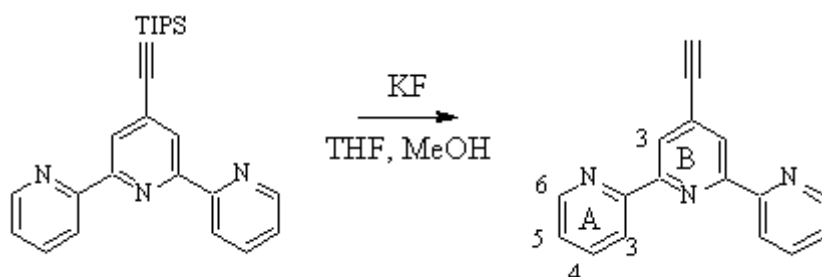


Schéma 4.5: Odtržení triisopropylsilylové skupiny chránící trojnou vazbu

Do 100mL baňky s kulatým dnem bylo kvantitativně převedeno 0,8553 g TPYTIPS a rozpuštěno v 70 mL směsi THF/MeOH (1/1) a přidáno 0,148g KF. Byla pozorována změna barvy, po 12 hodinách reakce ukončena a odpařena, avšak ¹H NMR prokázalo

neúplnou konverzi, proto byl vzniklý produkt rozpuštěn v acetonu (60mL) a 0,0719 g KF. ^1H NMR potvrdilo konverzi. Produkt byl přečištěn extrakcí etherem a následnou filtrací přes fritu a filtrační papír. Výtěžek 61,5%, 0,3271g.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8,69 (d, $J=4,3$, 2H, A6); 8,59 (d, $J=8,5$, 2H, A3), 8,52 (s, 2H, B3), 7,85 (td, $J=1,8$, 7,8, 2H, A4), 7,33 (ddd, $J=1,2$, 4,7, 7,5, 2H, A5), 3,30 (s, 1H, eth)

IR (KBr, cm^{-1}) 3218($\nu_{\text{C}\equiv\text{C-H}}$, m), 2961(w), 2865 (w), 2110 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$, w), 1602 (w), 1584(m), 1567(m), 1539(w), 1466 (m), 1445(w), 1392 (m), 1262(s), 1096(m), 1070(w), 1018 (m), 996 (w), 925(w), 895(m), 883 (m), 794(s), 740(m), 729 (m), 707 (w), 668 (m), 661 (m), 648(w), 624(w), 616 (w), 464 (w), 409 (m)

4.3 Polymerizace 4'-ethynyl-2, 2':6', 2''-terpyridinu

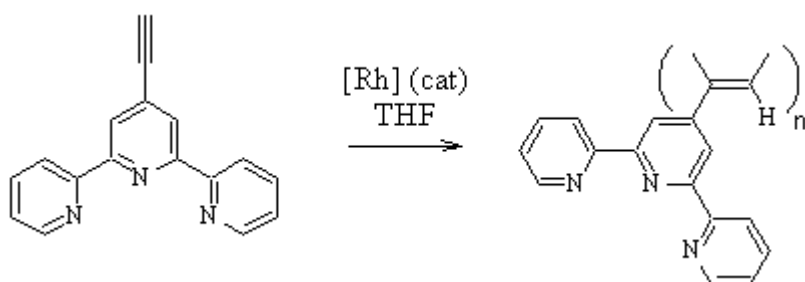


Schéma 4.6: Polymerizace 4'-ethynyl-2, 2':6', 2''-terpyridinu

Do vialky bylo naváženo 30 mg ETPY a rozpuštěno v 0,1 mL destilovaného THF, a byl odebrán vzorek na GPC. K takto připravenému ETPY byl přidán 0,1 mL katalyzátoru (0,03M $[\text{Rh}(\text{acac})\text{NBD}]$ v THF), a byly odebírány vzorky po 5, 10 a 60 minutách, které byly následně proměřeny na GPC. Ihned po přidání katalyzátoru se ve směsi utvořila nerozpustná pevná látka, nicméně po 24 hodinách byla reakční směs převedena do metanolu a centrifugací byla získána tmavě hnědá sraženina. Produkt nebyl rozpustný v běžných komerčních rozpouštědlech, přesto se podařilo rozpustit ho v 1, 1, 1, 3, 3, 3-hexafluorpropan-2-olu a charakterizovat pomocí UV-VIS spektroskopie a byla provedena jeho GPC analýza. V deuterovaném HFIP pak byla naměřena ^1H NMR spektra. V pevném stavu byl produkt analyzován pomocí IR spektroskopie. Zisk 9 mg, 30%.

^1H NMR (400 MHz, D_2 -HFIP) δ 8,59 (s, 1H); 8,21 (d, $J = 24,0$, 2H); 7,98 (d, $J = 66,1$, 2H); 7,68 (s, 1H); 7,44 (s, 2H), 6,98 (s, 3H).

IR (KBr, cm^{-1}) 3419(m), 3062(w), 3014(w), 2924(w), 2864(w), 1601(s), 1584(s), 1567(s), 1557(m), 1505(w), 1469(m), 1443(w), 1396(m), 1366(w), 1264(w), 1130(w), 1089(w), 1075(w), 1042(w), 991(w), 884(w), 846(w), 787(s), 732(m), 680(w), 660(w), 622(w), 543(w), 513(w)

4.4 Komplexace

Získaný ethynylterpyridin byl titrován zinečnatými a železnatými ionty kovů. Titrace proběhla následujícím způsobem. Byl připraven roztok ethynylterpyridinu v acetonitrilu o určité koncentraci a roztok kovové soli též v acetonitrilu o koncentraci 20x větší. Smícháním vhodných objemových poměrů byla připravena sada roztoků o různých molárních poměrech M/L a jednotlivé vzorky byly studovány pomocí UV-VIS spektrometrie, měřením emisních spekter a NMR spektroskopii. Z naměřených dat byly vypočteny konstanty stability. Naměřené výsledky byly porovnány s komplexacemi s thienylterpyridinem provedených v mé bakalářské práci, v případě emisních spekter nově proměřených. Vzor přípravy sady roztoků viz tabulka 4.1:

Tabulka 4.1: Model přípravy sady vzorků o různém poměru M/L

M/L	V _L [mL] ^a	V _M [μL] ^a
0	2	0
0,1	2	10
0,2	2	20
0,3	2	30
0,4	2	40
0,5	2	50
0,6	2	60
0,7	2	70
0,8	2	80
0,9	2	90
1	2	100
1,5	2	150

*a c_L= 2·10⁻⁵ mol/l, c_M= 4·10⁻⁴ mol/l

4.5 Fosfoly

4.5.1 Sonogashirův coupling

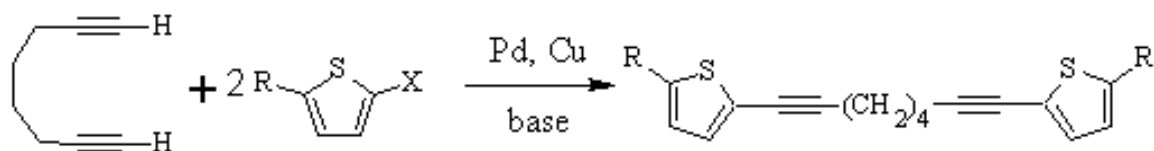


Schéma 4.6: Syntéza 1,8-di[(5-R)thien-2-yl]okta-1,7-dyinu

4.5.1.1 Syntéza 1,8-di(thien-2-yl)okta-1,7-diyneu

Do Schlenkovy baňky bylo naváženo 0,05g katalyzátoru ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$) a 0,014 g CuI. Po odvzdušnění bylo přidáno 0,5mL 1,7- oktadiynu a 0,82 mL 2-jodothiofenu). Pod argonovou atmosférou byl přidán triethylamin (25 mL). Za laboratorní teploty byla směs ponechána míchat po dobu 24 hod. Následně byla reakční směs odpařena a extrahována etherem. Filtrát byl odpařen a pročištěn sloupcovou chromatografií na silikagelu (mobilní fáze heptan/ether = 98/2). Čistota látky byla zkontrolována NMR. Látka byla nadále použita k dalším reakcím. Výtěžek 48,26%, 0,4936g.

^1H NMR (200 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,25 (dd, $J = 0,9, 5,2, 2\text{H}$); 7,17 (d, $J = 2,8, 2\text{H}$); 6,99 (dd, $J = 3,7, 5,1, 2\text{H}$); 2,52 (d, $J = 5,6, 4\text{H}$); 1,81 (m, 4H)

4.5.1.2 Syntéza 1,8-di(5-methylthien-2-yl)okta-1,7-diyneu

Do Schlenkovy baňky bylo naváženo 0,047g katalyzátoru ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$) a 0,0128 g CuI. Po odvzdušnění bylo přidáno 0,445ml 1,7-oktadiynu a 0,812 mL 2-jod-5-methylthiofenu). Pod argonovou atmosférou byl přidán triethylamin (25 mL). Za pokojové teploty byla směs ponechána míchat po dobu 24 hod. Následně byla reakční směs odpařena a extrahována etherem. Filtrát byl odpařen a pročištěn sloupcovou chromatografií na silikagelu (mobilní fáze heptan/ether = 95/5). Čistota látky byla zkontrolována ^1H NMR. Látka byla nadále použita k dalším reakcím. Výtěžek 52, 44%, 0,66g.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 6,98 (d, $J = 3,3, 2\text{H}$); 6,62 (d, $J = 2,4, 2\text{H}$); 2,50 (d, $J = 6,0, 9\text{H}$); 1,78 (s, 4H)

4.5.2 Fagan- Nugentova metoda

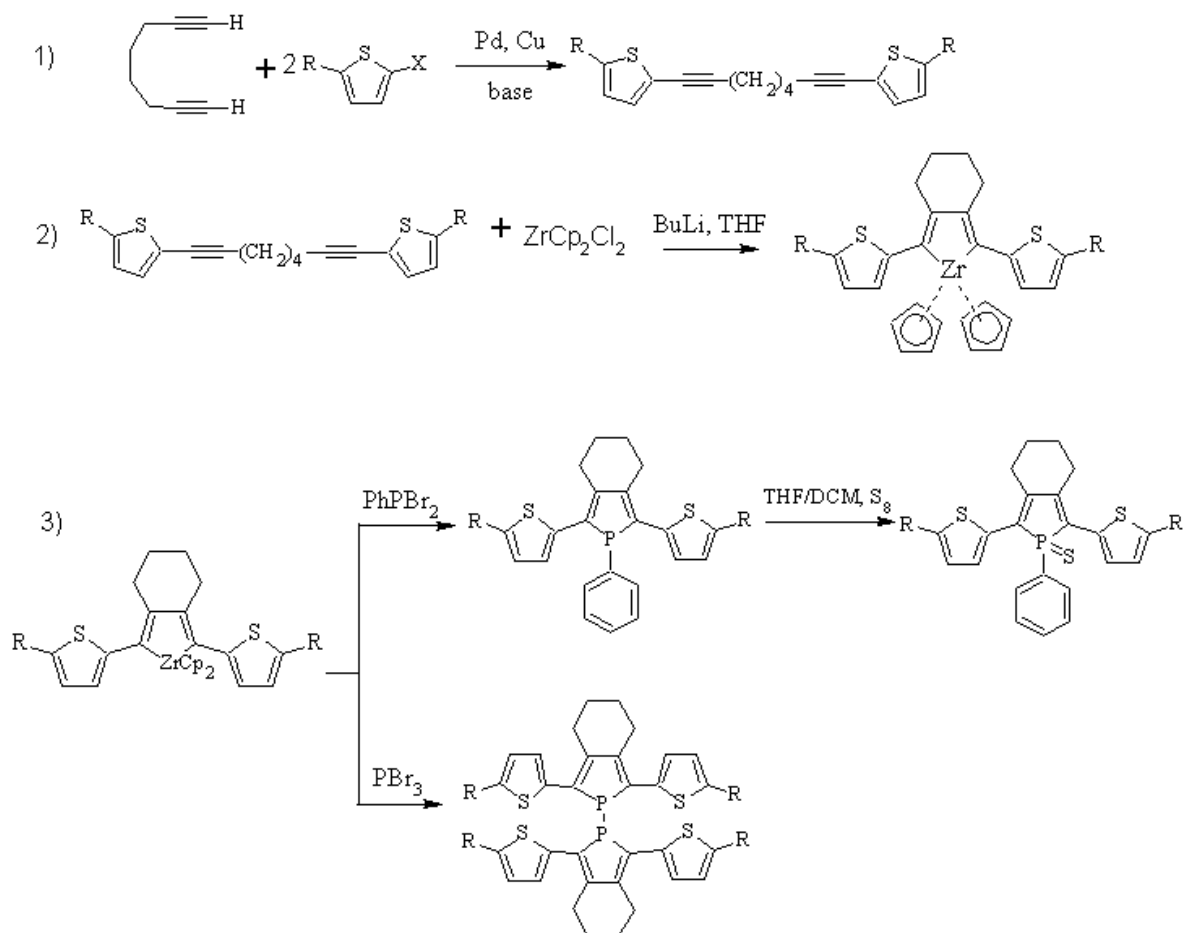


Schéma 4.7: Reakční schéma Fagan- Nugentovy metody přípravy fosfolů PP a PPhS typu

4.5.2.1 Syntéza 2,5-di[(5-R)-thien-2-yl] zirkoncyklopentadienu

Do Schlenkovy baňky bylo naváženo potřebné množství 1,8-[(5-R)-thien-2-yl]oktadi-1,7-ynu a odpovídající množství (1eq) zirkoncyklopentadienu. Poté byl přidán destilovaný THF (15 mL) a reakční směs byla dána chladit do studené lázně o teplotě -78°C. Bylo přidáno butyllithium (2,5M, 2,1eq) a směs byla ponechána míchat ve studené lázni 1 hodinu, poté byla stále pod argonovou atmosférou ponechána vytemperovat na laboratorní teplotu a míchat 18 hodin

4.5.2.2. Syntéza 1-fenyl-2,5-di [(5-R)-thien-2-yl] thioxofosfolu

Vzniklý roztok 2,5-di[(5-R)-thien-2-yl]zirkoncyklopentadienu byl ponořen opět do studené lázně (cca -78°C) a byl přidán PPhBr_2 (1,1eq). Reakční směs byla poté vytemperována na laboratorní teplotu a pomocí ^{31}P NMR bylo sledováno dokončení reakce (žádný signál okolo 250 ppm odpovídající výchozí látce). Poté byl produkt přečištěn za nepřístupu kyslíku na alumině (THF), v případě potřeby bylo přečištění zopakováno. Poté byla přidána špetka síry. Byla sledována změna signálu ^{31}P NMR spektra, v případě potřeby byla opět přidána síra. Poté byla reakční směs odpařena a přečištěna sloupcovou chromatografií na silikagelu ($\text{DCM/MeOH} = 7/3$). Výtěžek 33, 75%, 153, 6mg(R=H); 31, 74%, 139,9 mg(R=CH₃).

R=H ^1H NMR: (200 MHz, CDCl_3) δ 7,88 (m, 2H); 7,40 (m, 5H); 7,28 (m, 2H); 6,95 (dd, $J = 3,8, 5,1, 2\text{H}$); 2,92 (s, 4H); 1,85 (d, $J = 14,4, 4\text{H}$)

^{31}P NMR (81 MHz, CDCl_3) δ 52,35 (s)

R=CH₃ ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 7,87 (m, 2H); 7,39 (m, 3H); 7,12 (m, 2H); 6,59 (m, 2H); 2,87 (s, 4H); 2,41 (s, 6H); 1,84 (dtd, $J = 1,0, 3,2, 7,5, 5\text{H}$); 1,25 (m, 4H); 0,87 (m, 2H)

^{31}P NMR (81 MHz, CDCl_3) δ 52,19 (s)

4.5.2.3 Syntéza 2,2'-5,5'-tetra[(5-R)-thien-2-yl]-1,1'-bifosfolu

K roztoku 2,5-di[(5-R)-thien-2-yl]zirkoncyklopentadienu bylo ve studené lázni pod argonovou atmosférou přidáno 2ekvivalentní množství PBr_3 , po vytemperování byla ukončenost reakce sledována pomocí ^{31}P NMR (spotřeba veškeré výchozí látky). Poté byl roztok přečištěn, stále v inertní atmosféře, přes bazickou aluminu (THF) a jeho čistota ověřena ^{31}P NMR ($\delta = 0$ ppm). Poté byl roztok odpařen a promyt pentanem a znovu odpařen. Čistota byla ověřena ^1H NMR. Výtěžek 32,13%, 326mg (R=H); 23%, 211,4mg (R=CH₃)

R=H ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 7,05 (m, 4H); 6,92 (m, 4H); 5,28 (s, 1H); 3,75 (s, 2H); 1,83 (s, 2H)

^{31}P NMR (81 MHz, CDCl_3) δ 0,60 (d, $J = 14,6$)

$\text{R}=\text{CH}_3$ ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 7,28 (s, 1H); 6,72 (s, 2H); 3,78 (d, $J = 6,5$, 3H); 2,50 (d, $J = 18,7$, 6H); 1,88 (d, $J = 6,5$, 3H); 1,30 (s, 6H); 0,91 (t, $J = 6,2$, 6H).

^{31}P NMR (81 MHz, CDCl_3) δ 0,19 (d, $J = 11,0$)

4.5.3 Syntéza 1-fenyl-2,5-bis[(5-formyl)thien-2-yl]thioxofosfolu

4.5.3.1 Sonogashirův kapling- syntéza 1,8-di[(5-formyl)thien-2-yl]okta-1,7-diyneu

Do Schlenkovy baňky bylo odváženo 0,0854g $\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$ a 0,0232g CuI . Baňka spolu s pevnými reagenčními byla odvzdušněna za pomoci vakua. Poté bylo přidáno 100ml NEt_3 opět odplyněna a naplněna argonem. Poté bylo přidáno 2,02 mL 1,7-oktadiynu a 3,62 mL 5-brom-thien-2-yl-karbaldehydu. Pod inertní atmosférou se reakční směs nechala míchat 68 hodin, konverze látek byla sledována pomocí TLC destiček. Následně byla reakční směs odpařena a extrahována etherem, dále byla přečištěna na kolonové chromatografii (silikagel, heptan/ Et_2O = 95/5). Čistota ověřena ^1H NMR. Zisk 2,7g, 35,28%

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 9,81 (s, 2H); 7,59 (d, $J = 4,0$, 2H); 7,15 (t, $J = 2,9$, 2H), 2,51 (m, 4H); 1,77 (m, 4H).

4.5.3.2 Ochránění aldehydického vodíku- syntéza 1,8-bis[5-(1,3dioxolan-2-yl)thien-2-yl]okta-1,7-diyneu

Vzniklý aldehydický vodík bylo třeba před reakcí s butyllithiem ochránit, dle schématu 4.8

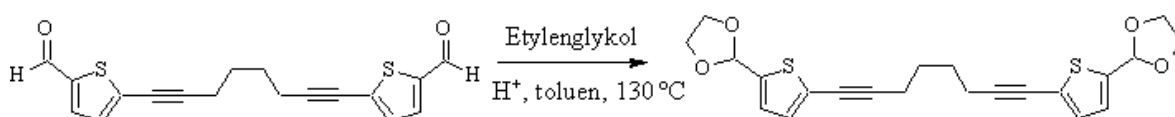


Schéma 4.8: Ochránění aldehydického vodíku.

Do trojhrdlé baňky bylo přesunuto 1,7 g 1,8-di[(5-formyl)thien-2-yl]okta-1,7-diynu, bylo přidáno 0,1g kyseliny p-toluensulfonové. a 4 ekvivalenty etylenglykolu (1,15 mL) a vše bylo rozpuštěno v toluenu. Reakční směs se nechala, za odebírání vznikající vody, vařit pod refluxem při 130°C 28 hodin. Po zchladnutí byla reakční směs odpařena a ¹H NMR bylo ověřeno, zda došlo k úplnému ochránění. Zisk 1,05g, 52,16%

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 7,02 (d, *J* = 1,8, 4H); 6,08 (s, 2H); 4,10 (m, 8H); 2,51 (s, 4H); 1,78 (s, 4H).

4.5.3.3 Syntéza 1-fenyl-2,5-bis[5-(1,3-dioxolan-2-yl)thien-2-yl] thioxofosfolu Fagan-Nugentovou metodou

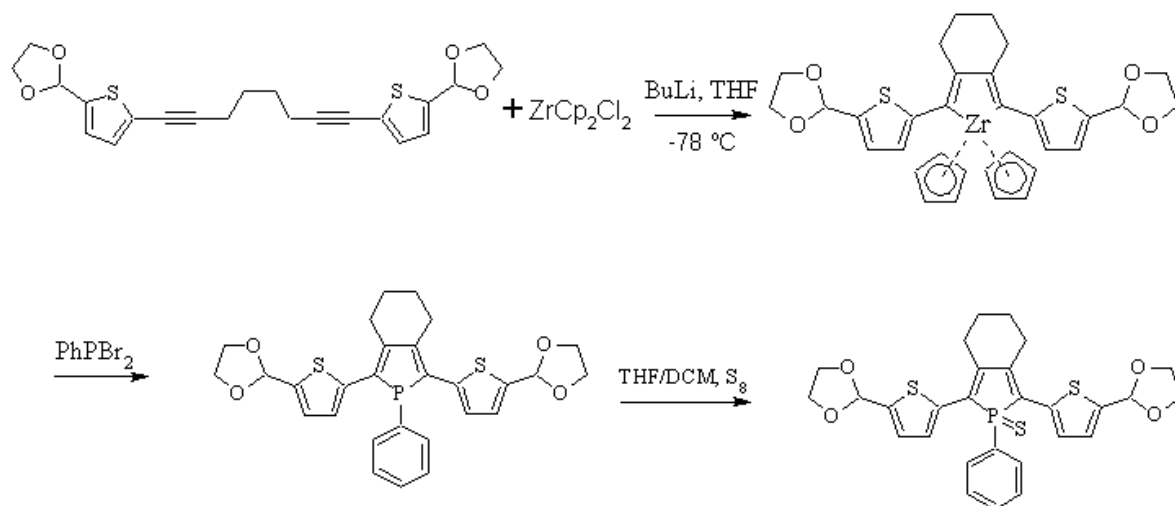


Schéma 4.9: Syntéza 1-fenyl-2,5-bis[5-(1,3-dioxolan-2-yl)thien-2-yl] thioxofosfolu

0,53 gramů 1,8-bis-[5-(1,3-dioxolan-2-yl)thien-2-yl]okta-1,7-diynu bylo ve Schlenkově baňce smícháno s 0,3983 g ZrCp_2Cl_2 odvzdušněno vakuem a baňka byla naplněna argonem. Pevné reagenty byly rozpuštěny v 20ml destilovaného THF a reakční směs byla ponořena do studené lázně o teplotě -78°C . Pod inertní atmosférou bylo přidáno BuLi (1,14mL) a nechalo se hodinu reagovat v chladu, poté byla odstraněna studená lázeň a po dosažení laboratorní teploty byla reakční směs nechána míchat přes noc. Poté byla reakční směs opět opatřena argonem a ponořena do studené lázně (-50°C) a bylo přidáno 0,31 mL PPhBr_2 a necháno míchat 0,5 hod, poté byla studená lázeň odstraněna a reakční směs ponechána reagovat až do úplné konverze výchozích látek (kontrolováno ³¹P NMR posun z 250 ke 12 ppm). Poté byla k reakční směsi přidána S_8 tak, aby došlo ke

kompletnímu zreagování výchozí látky. Kontrolováno pomocí ^{31}P NMR (posun z 12 na 52 ppm). Poté byla RS odpařena a přečištěna pomocí kolonové chromatografie (DCM/MeOH= 6/4, silikagel). Zisk 227mg, 30,6%.

^{31}P NMR (81 MHz, CDCl_3) δ 52,40 (s).

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 7,00 (d, $J = 1,8$, 4H); 6,03 (m, 2H); 4,03 (m, 8H); 2,48 (s, 4H); 1,75 (s, 4H)

4.5.3.4 Odtržení skupiny chránící aldehydický vodík

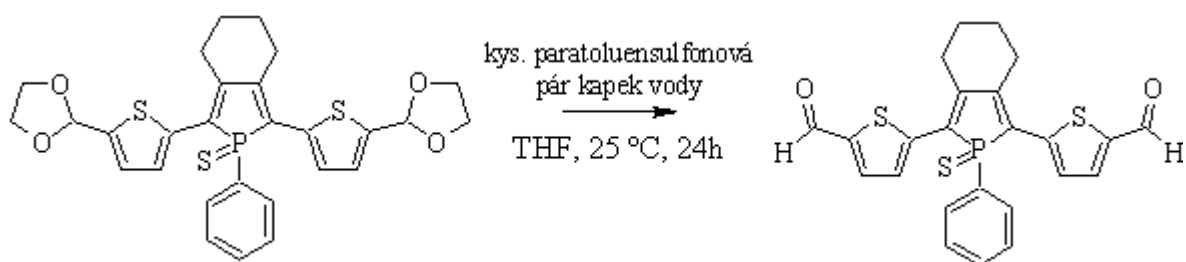


Schéma 4.10: Příprava 1-fenyl-2,5-bis[(5-formyl)thien-2-yl]thioxofosfolu

Získaných 0,227g 1-fenyl-2,5-bis[5-(1,3-dioxolan-2-yl)thien-2-yl] thioxofosfolu bylo rozpuštěno v THF (30 mL), přidáno 1,7 ekvivalentu kyseliny p-toluensulfonové (0,07g) a pár kapek vody. Při 25°C byla tato směs ponechána míchat 24hod, čímž došlo k úplnému odchránění aldehydové skupiny. Produkt byl přečištěn kolonovou chromatografií (DCM/MeOH= 8/2, silikagel). Zisk 38 mg, 19,6%.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 9,84 (s, 1H); 7,87 (m, 4H); 7,47 (m, 5H); 3,01 (m, 4H); 1,89 (m, 4H).

^{31}P NMR (81 MHz, CDCl_3) δ 52,30 (s).

4.6 Metody charakterizace

4.6.1 UV-VIS spektroskopie

UV-VIS spektra připravených produktů odvozených od terpyridinu byla proměřena za laboratorní teploty na spektrofotometru Shimadzu UV-2401PC. Titrační křivka pro studium komplexace byla měřena v acetonitrilu, polyethynylterpyridin a ethynylterpyridin pak byly charakterizovány v 1,1,1,3,3,3-hexafluor-propan-2-olu. Spektra připravených látek na základě fosfolu byla proměřena v DCM na spektrofotometru UV-VIS-NIR Spectrophotometer Cary⁵⁰⁰⁰ Varian. Při porovnávání tvarů spekter byla naměřená data v případě neznámé koncentrace vztažena na stejnou hodnotu absorbance v absorpčním maximu.

4.6.2 NMR spektroskopie

¹H a ¹³C NMR spektra byla měřena za laboratorní teploty na přístroji Varian SYSTEM 300 (¹H – 300 MHz; ¹³C – 75,4 MHz) nebo Varian^{UNITY} INOVA 400 (¹H NMR – 400 MHz, ¹³C – 101 MHz). Vzorky byly rozpuštěny a měřeny v deuterovaném chloroformu (koncentrace min. 1 mg/ml). Spektra byla vztažena na signál rozpouštědla CDCl₃.

¹H NMR spektra vzorků komplexačních setů byla měřena za laboratorní teploty pomocí Varian^{UNITY} INOVA 400, při frekvenci 400 MHz.

Naměřená spektra byla vyhodnocena pomocí programu MestReNova a signály protonů byly vztaženy na signál rozpouštědla (δ₃-acetonitril).

¹H NMR a ³¹P NMR spektra látek na bázi fosfolu byla měřena za laboratorní teploty na spektrometru Bruker DPX200 (¹H- 200 MHz, ³¹P- 81 MHz). Vzorky byly rozpuštěny a měřeny v deuterovaném chloroformu (v případě potřeby v inertní atmosféře). Spektra byla vztažena na signál rozpouštědla a vyhodnocena pomocí programu SpinWorks.

4.6.3 Fluorescenční spektroskopie

Fluorescenční emisní spektra byla měřena za laboratorní teploty v acetonitrilu na fluorimetru SPEX Fluorolog 3-11 (Jobin Yvon Instruments S. A., Inc., USA) za použití křemenné kyvety o délce 1 cm. Emisní spektra byla měřena za použití excitační vlnové délky λ_{ex} odpovídající maximální absorbanci.

4.6.4 Plynová chromatografie

Průběh syntetických reakcí byl sledován pomocí plynové chromatografie s plameno-ionizačním detektorem (GC-FID). Měření bylo prováděno na plynovém chromatografu Shimadzu GC-2010 s kolonou SLBTM-5ms (délka 30 m; vnitřní průměr 0,25 mm; tloušťka filmu 0,25 μ m). Do přístroje bylo injektováno vždy 10 μ L vzorku připraveného rozpuštěním analyzované látky ve vhodném rozpouštědle (např. aceton, acetonitril). Při studiu konverze výchozích látek byly porovnány chromatogramy výchozí látky a reakční směsi.

4.6.5 Gelová Permeační Chromatografie

Připravený polymer byl charakterizován SEC analýzou pomocí aparatury složené z vysokétlaké pumopy Agilent Series 1100, UV-VIS detektoru Finnigom Spectra Systém UV6000, RI detektoru Shodex RI-101 a kolony PL gel 3 μ m MIXED-E. Naměřená data byla vztažena na kalibraci PMMA standardů rozpuštěných ve stejném rozpouštědle jako polymer. Vyhodnocení chromatogramu monomeru a polymeru proběhlo pomocí programu Clarity.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Syntéza trialkylsilylethynylterpyridinu

Při přípravě TMSTPY, kdy výchozí látkou byl TPYOTf, byl detekován průběh reakce pomocí TLC destiček. Po standardní dvouhodinové reakční době nebyl pomocí TLC detekován produkt (jiná látka než výchozí), proto byla reakční doba prodloužena, ale ani poté nebyly pomocí TLC detekovány žádné změny. Přesto bylo nadále postupováno, jak je uvedeno v experimentální části, tedy reakční směs byla opatřena aktivním uhlím, zfiltrována přes Celite a filtrát byl odpařen. Při jeho přečištění na kolonové chromatografii došlo pravděpodobně k interakci produktu s náplní kolony a produkt se nepodařilo eluovat ani mobilní fází metanol-amoniak-DCM. Jelikož je syntéza TPYOTf časově náročná a objevily se problémy při detekci konverze výchozích látek, bylo přistoupeno k 4'-brom-2,2':6',2''terpyridinu jako výchozí látce pro Sonogashirův coupling. Jelikož ale pro doporučované podmínky (TMSTPY 1 viz Tab 5.1) nebyla patrná změna výchozích látek, byla provedena série pokusů pro zjištění optimálních reakčních podmínek pro syntézu TMSTPY

5.1.1 Optimalizace syntézy TMSTPY

Tabulka 5.1: nalezení vhodných podmínek pro syntézu TMSTPY

zkratka	použitý(é) katalyzátor(y)	báze	výsledek
TPYTMS1	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	n-propylamin	VL nezměněna
TPYTMS2	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	diisopropylamin	VL nezměněna
TPYTMS3	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ + tributylfosfin	diisopropylamin	vznik trojné vazby
TPYTMS4	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$	diisopropylamin + benzen	VL nezměněna
TPYTMS5	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ + CuI	diisopropylamin	50% konverze, vznik trojné vazby

Z tabulky je patrné, že podstatně vyšší vliv má výběr vhodné dvojice katalyzátorů $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ a CuI , případně podpořena přidavkem tributylfosfinu, než výběr báze, resp. reakčního rozpouštědla. Proto byly všechny následující syntézy tri(alkyl)silylethynylterpyridinu provedeny s kombinací těchto dvou katalyzátorů.

Látka TPYTMS 3 byla částečně přečištěna krystalizací ($\text{DCM} + 5\% \text{ MeOH}$), ale přesto byla nutná kolonová chromatografie na silikagelu, kdy mobilní fází byl dichlormethan. I když byla polarita fáze postupně zvyšována, nepodařilo se již žádný produkt eluovat.

Látka TPYTMS5 byla taktéž přečištěna na silikagelu. Při této chromatografii nebyla možná detekce pomocí TLC destiček, proto byly frakce analyzovány pomocí plynového chromatografu. Jedna z frakcí obsahovala dle plynové chromatografie 2 látky a na ^1H NMR spektru byly patrné signály protonů trojné vazby a terpyridinové skupiny. Zisk této směsi 2 látek činil cca 30mg. Dále tato směs byla pročištěna pomocí deskové chromatografie DCM/MeOH (95/5). Bylo izolováno 5 produktů. ^1H NMR spektra jednoho z nich odpovídala etzhynylterpyridinu. V průběhu čištění tedy došlo k odchránění trimethylsilylové skupiny díky kyselé povaze silikagelu. Proto byla vyzkoušena jiná stacionární fáze, a to florisil, ale i v tomto případě docházelo k částečnému odchránění, proto byla zvolena jiná chránicí skupina trojné vazby a to (triisopropyl)silylacetylen.

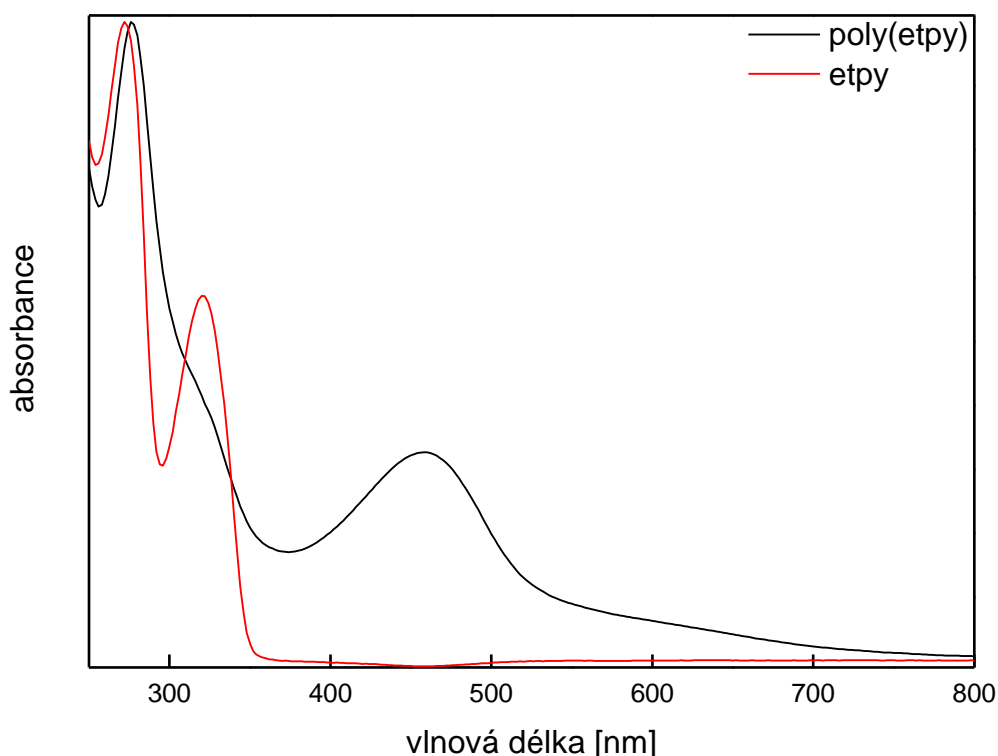
Tri(isopropyl)ethynylterpyridin byl připraven za optimálních podmínek pro vznik TPYTMS. K zachytu na koloně by patrně docházelo také, k přečištění ale nebyla použita kolonová chromatografie, ale extrakce diethyletherem. NMR potvrdilo čistotu produktu.

5.2 Syntéza ethynylterpyridinu

Odchránění tri(isopropyl)silylové skupiny bylo časově náročnější a bylo třeba reakci opakovat z důvodu neúplného odchránění, tím došlo ke ztrátám, a proto výtěžek není 100%.

5.3 Syntéza a charakterizace poly(ethynylterpyridinu)

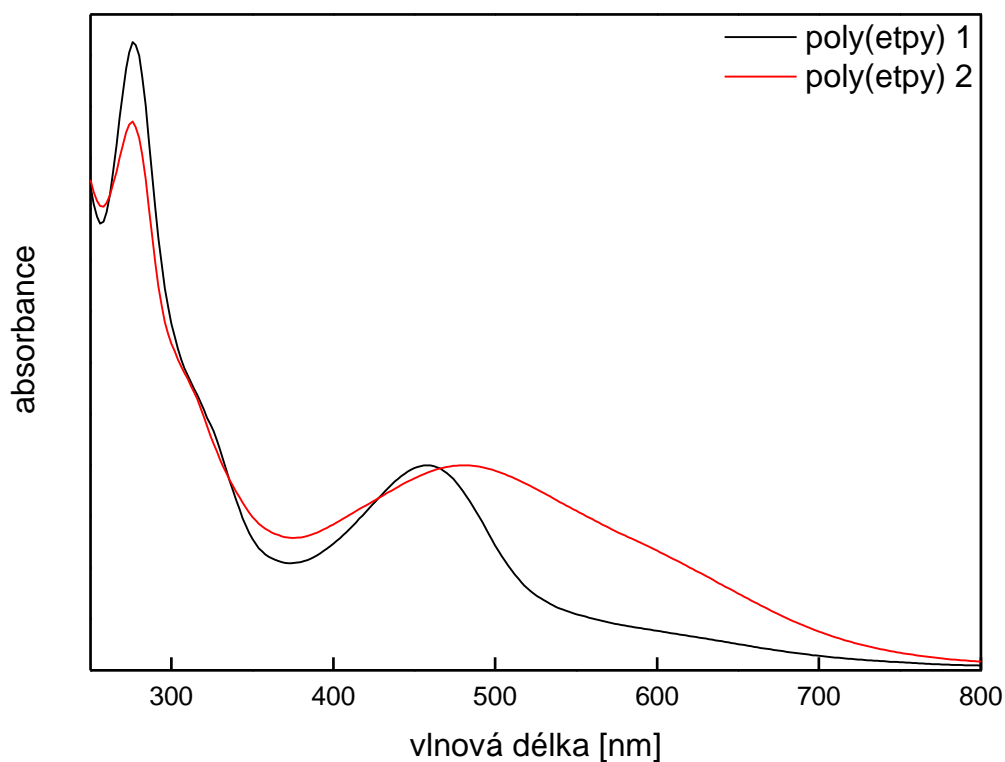
Byl syntetizován polyethynylterpyridin. Zisk 9 mg vyplývá z nerozpustnosti polymeru v reakčním prostředí a tedy nemožnost 100% vysrážet v metanolu. Polymer se ukázal nerozpustný v běžných rozpouštědlech, nakonec byl rozpuštěn v 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-olu a bylo proměřeno jeho UV-VIS spektrum a porovnáno s UV-VIS spektrem monomeru ve stejném rozpouštědle. Data byla vztažena na stejnou hodnotu absorbance v oblasti absorpčního maxima.(Obr. 5.1). U obou spekter se nachází 2 absorpční pásy, zatímco tvar prvního z nich je totožný a jeho pozice je též prakticky stejná (u 276 nm, resp. u 272 nm pro polymer). U druhého pásu se liší jak pozice, tak tvar. Maximum tohoto pásu bylo posunuto z 320 na 458 nm, což odpovídá barevnosti polymeru. Šířka pásu u polymeru je pak dána rozšíření orbitalu i přes dvojnou vazbu a svědčí o podpoře konjugace.



Obr. 5.1: porovnání UV-VIS spekter monomeru a polymeru

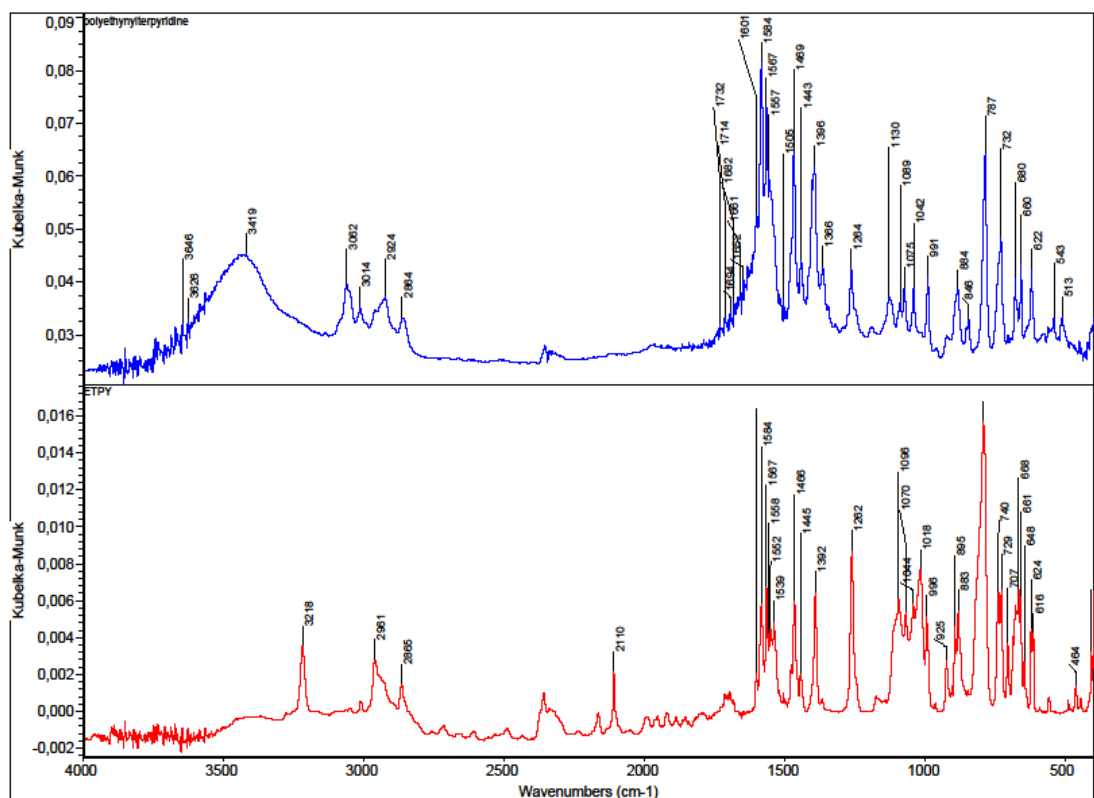
Při tomto měření bylo zjištěno, že měřený vzorek v roztoku má tendenci měnit barvu (tmavnout) už po několika hodinách a proto byla proměřeno UV-VIS spektrum po 24 hodinách (Obr. 5.2), kde polyetpy 1 je čerstvě připravený roztok polymeru a polyetpy 2

roztok polymeru, který byl nechán stát 24 hodin. Absorpční pásy jsou opět vztaženy na stejnou hodnotu absorbance ve svém maximu. Posun maxima a rozšíření druhého absorpčního pásu je způsoben samovolnou cis-trans izomerizací v kombinaci s částečnou degradací. Tento jev byl u substituovaných polyacetylenů již pozorován. [76]



Obr. 5.2: UV-VIS spektra čerstvě připraveného roztoku poly(ETPY)1 a jeho změna po několikadenním stání

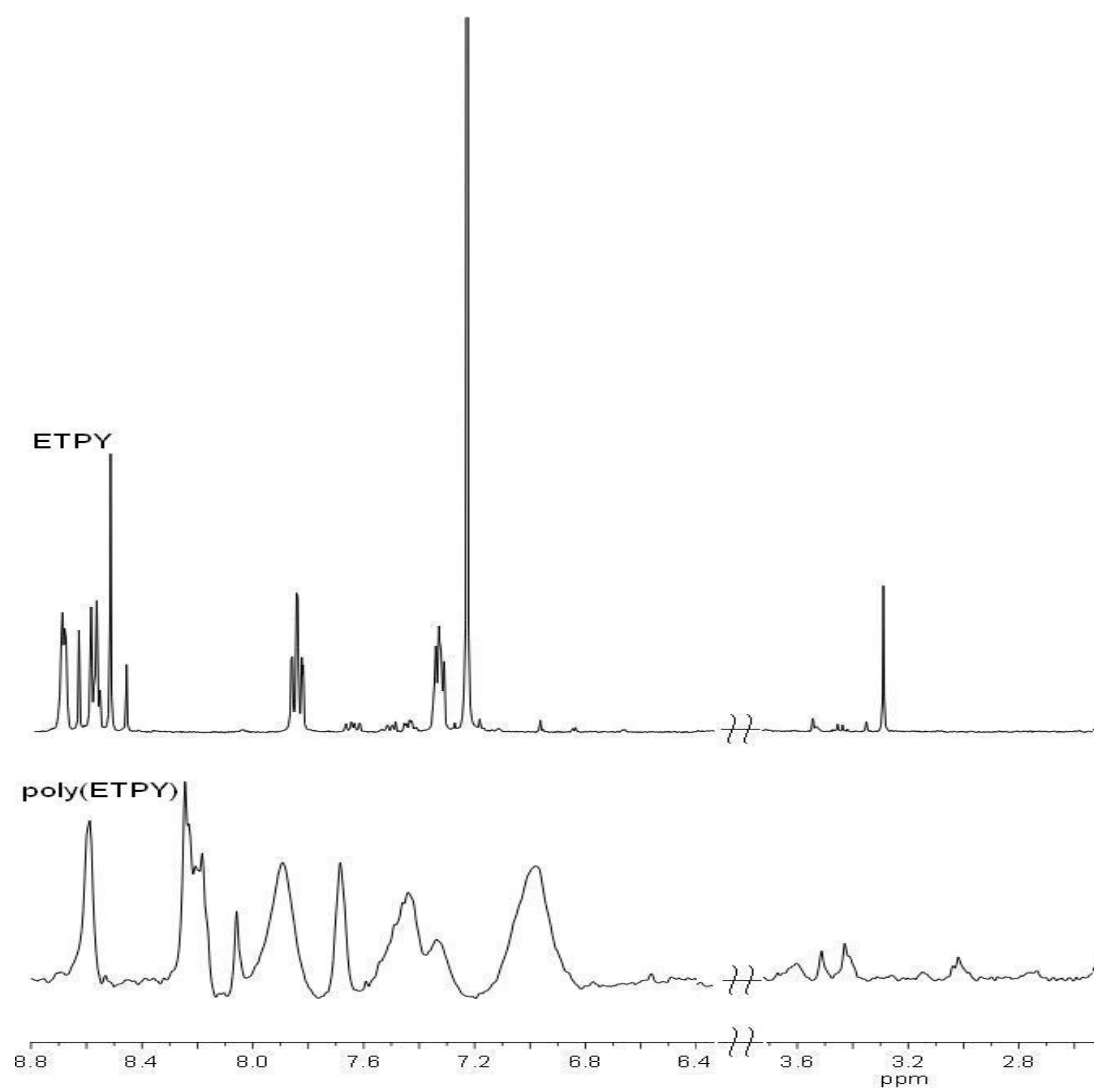
V pevné fázi bylo naměřeno infračervené spektrum, kde jasně chybí signál pro trojnou vazbu přítomný u výchozího ethynylterpyridinu (Obr. 5.3).



Obr. 5.3: Porovnání IR spektra poly(ETPY)- nahoře a ETpy (dole)

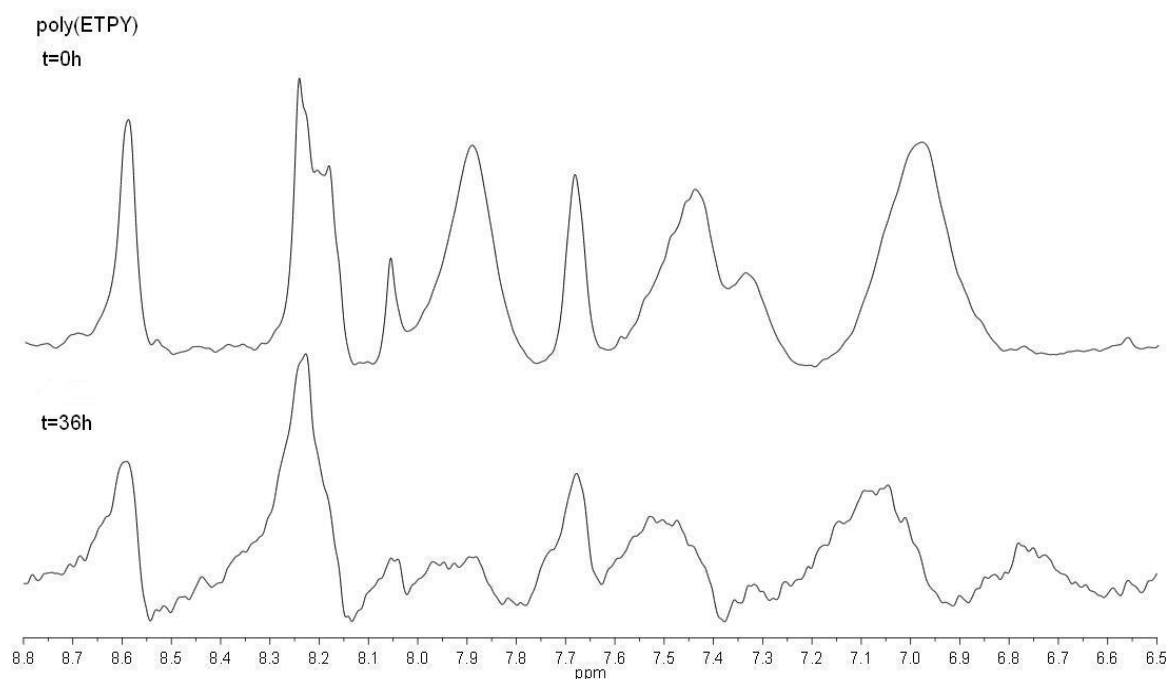
U IR spektra ETpy je jasně viditelný signál u 2110 cm^{-1} odpovídající vibraci trojné vazby navázaného ethynylu, tento signál pak u spektra polymeru chybí, můžeme tedy s jistotou tvrdit, že polymer neobsahuje trojnou vazbu. Přitom část spektra v rozsahu $500\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ odpovídající terpyridinové části si je navzájem podobná.

V 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-olu- d_2 bylo naměřeno ^1H NMR spektrum a bylo porovnáno se spektrem monomeru. Z Obr. 5.4 je očividné, že u spektra polymeru chybí signál protonu trojné vazby ($\sim 3\text{ ppm}$).



Obr. 5.4: Porovnání ^1H NMR spektra ETPY a poly(ETPY)

U polymeru byla porovnána i ^1H NMR spektra v závislosti na čase (Obr. 5.5) a bylo zjištěno, že dochází k degradaci a částečné cis/trans izomerizaci.



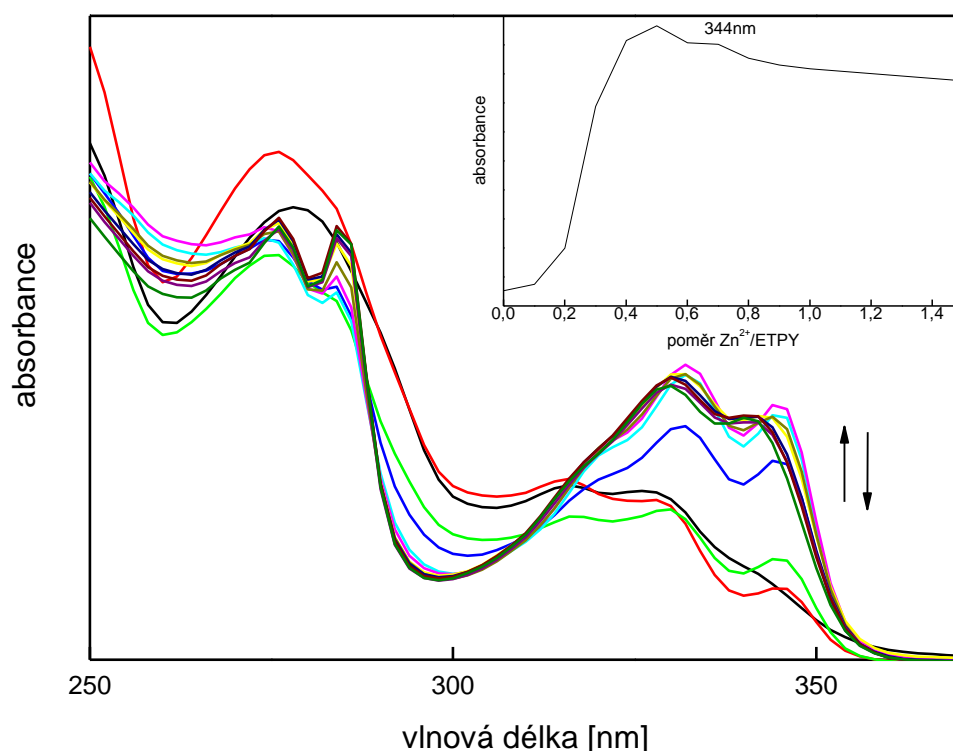
Obr. 5.5: Srovnání poly(ETPY) v čase 0 hodin a po 36 hodinách

Dále byl polymer charakterizován pomocí SEC chromatografie s použitím HFIP jako mobilní fáze, ale vzhledem k nestandardnímu rozpouštědлу a nevysvětlitelnému chování vzorků, byla získaná data nerelevantní a měření bude nutné zopakovat.

5.4 Komplexace ethynylterpyridinu s ionty zinečnatými a železnatými

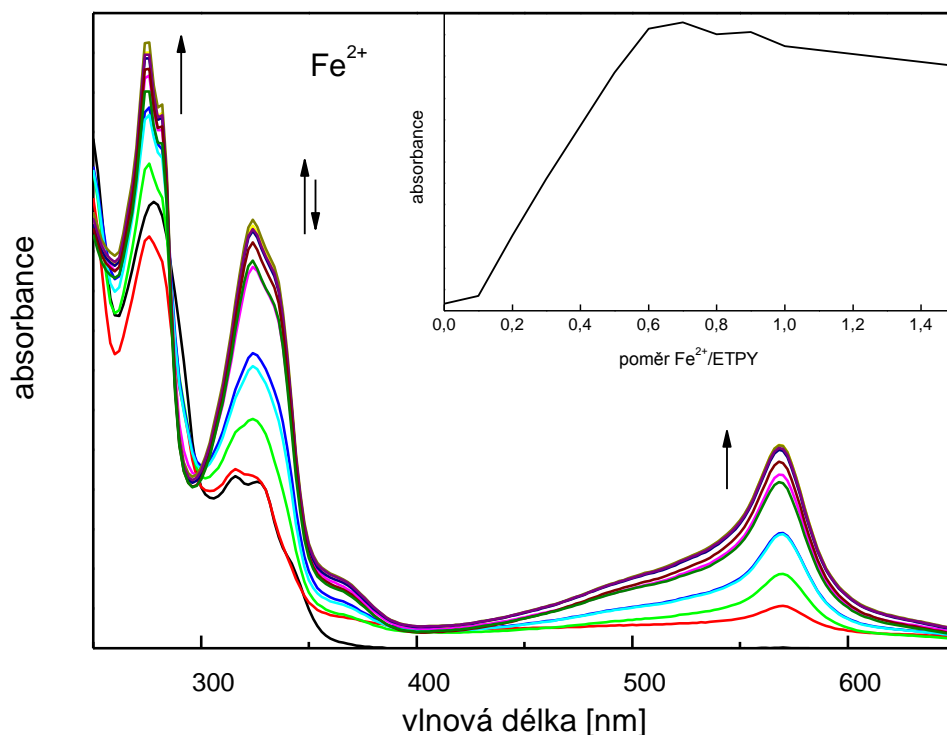
5.4.1 Studium komplexace UV- VIS metodou

Pro jednotlivé vzorky z připravené série byla naměřena UV-VIS spektra, byl sledován trend změny spektra v závislosti na přídatku iontu kovu.



Obr. 5.6: Titrace ETPY zinečnatými ionty, ve výřezu pak závislost absorbance na poměru M/L při vlnové délce 343nm.

Nejmarkantnější změny absorbance nastávají v oblasti 270 až 360nm, tuto oblast můžeme rozdělit na dvě části, kde je hranicí vlnové délky 300nm. Nejprve je absorbance ligandu znázorněna 3 pásy, při přidavku kovu a tedy tvorbě komplexu ML_2 , dochází ke zvýšení absorbance a posunu absorpčního maxima k delším vlnovým délkám, také dochází ke změně tvaru spektra. S dalším přidavkem kovových iontů dochází sice i nadále ke změně tvaru spektra, zejména v oblasti okolo 345 nm, kdy absorbance začíná klesat a maximum píku se posune směrem ke kratším vlnovým délkám. Jak je vidět ve výřezu, tento pokles není výrazný. Druhou zajímavou oblastí je pak oblast v rozmezí vlnových délek 270- 280 nm, nejprve je zde patrný pouze jeden pík s absorpčním maximem při 278 nm, s přidavkem kovu se ale začíná tento pík štěpit a výsledkem je lokální absorpční maximum při 284 nm. Tento jev je způsoben právě zpětnou donací d-orbitalů.

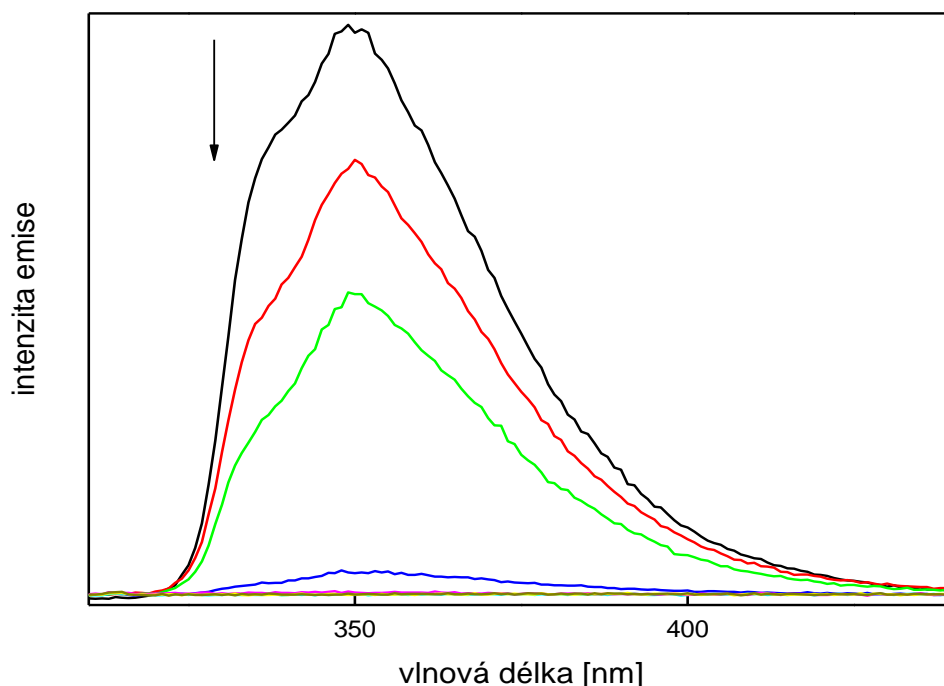


Obr. 5.7: Titrace ETPY železnatými ionty, ve výřezu změna absorbance v závislosti na poměru M/L při 322 nm

Na rozdíl od komplexů Zn^{2+} /ETPY, absorbují ty se železnatými ionty i ve viditelné oblasti spektra, konkrétně při vlnové délce okolo 550 nm. Tento pík odpovídá MLCT přechodu a také vznikající fialové barvě komplexu. Jinak můžeme pozorovat podobné chování jako u iontů zinečnatých. V oblasti okolo 320 nm dochází ke změně tvaru spektra i k posunu maxima k vyšším vlnovým délkám. Jak je vidět ve výřezu s přidavkem kovu, absorbance zprvu prudce stoupá a při hraničním poměru $M/L=1/2$, začne pomalu klesat. Obdobná je i situace u vlnové délky 270 nm. Původně jeden absorpční pás se v důsledku přidavku kovu rozštěpí na dva.

5.4.2 Studium komplexace Fe^{2+} a Zn^{2+} s ETPY pomocí emisních spekter

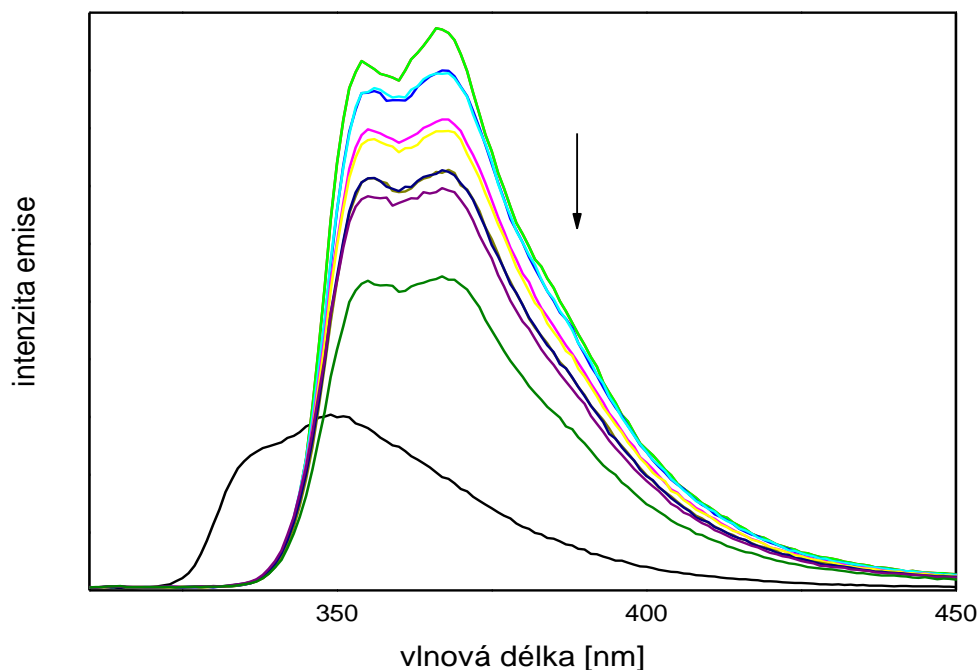
Emisní spektra pro studium komplexace Fe^{2+} a Zn^{2+} iontů s ethynylterpyridinem byla proměřena při excitační vlnové délce 294 nm.



Obr. 5.8: Emisní spektrum ligandu ETPY a jeho změna na základě přidavku Fe^{2+}

Z grafu je patrné, že po přidavku kovu, se začala intenzita emise snižovat, až došlo k jejímu celkovému zhasnutí. Tento výsledek je překvapivý, nicméně je možné, že železnaté ionty částečně zoxidovaly a díky zvyšující se přítomnosti Fe^{3+} docházelo postupně k vyhasínání fluorescence. Fe^{3+} se totiž používají [77] právě k cílenému zhášení emise. Ke stejnému jevu navíc docházelo i při měření emisních spekter při komplexaci TPYTHIO a Fe^{2+} (viz Obr. 5.16)

V případě komplexace ETPY a Zn^{2+} dochází po přidavku kovu k prudkému zesílení emise, tento nárost je tak velký, že i když s dalším postupným přidáváním kovových iontů, intenzita emise klesá, tak i poslední roztok v sérii ($\text{M:L} = 3:2$) má silnější intenzitu než samotný ligand. Dále dochází k posunu emisního maxima k vyšším vlnovým délkám, což indikuje menší šířku zakázaného pásu, a tedy menší vzdálenost mezi hladinami HOMO a LUMO.



Obr. 5.9: Emisní spektrum ETPY a jeho změna na základě přidavku Zn^{2+}

5.4.3 Studium komplexace ETPY s Fe^{2+} a Zn^{2+} pomocí ^1H NMR spektroskopie

Byly připraveny roztoky ETPY (2,4mM) a M^{2+} ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Fe}$) o koncentraci 4,8 mM v d_3ACN . Z těchto roztoků poté byla připravena série 11 vzorků o daném poměru M:L (0:1->1:1 s krokem 0,1). Výsledná spektra byla zpracována a pomocí integrace bylo zjištěno zastoupení jednotlivých chemických individuí. Obr. 5.10 ukazuje spektra při mezních stavech rovnováh $\text{M}+\text{L} \leftrightarrow \text{ML}_2 \leftrightarrow \text{ML}$, kdy M je Zn^{2+} a L je ETPY.

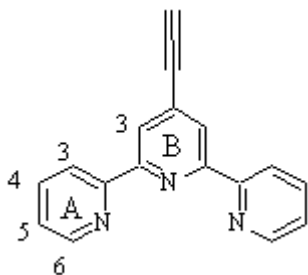
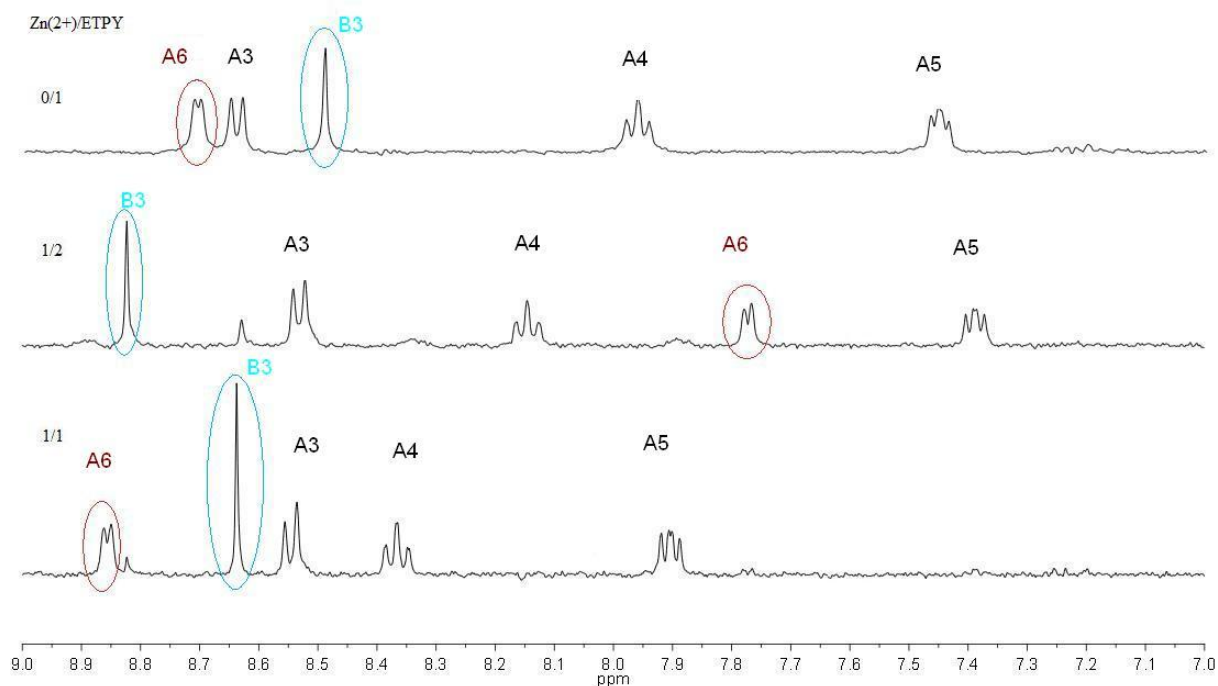


Schéma 5.1: Struktura ETPY



Obr. 5.10: ^1H NMR spektra ETPY, komplexu $\text{Zn}(\text{ETPY})_2^{2+}$, a $\text{Zn}(\text{ETPY})^{2+}$

Označení signálů odpovídá znázorněné struktuře ETPY (Schéma 5.1). Největší a nejsnáze určitelný posun je u signálu protonu B3 a A6. Signál B3 je totiž jediným singletem v aromatické části spektra, u signálu A6 je pak nejvýraznější posun (viz tabulka 5.1). Signál protonu A6 je posunut, díky tomu, že v komplexu ML_2 je tento signál ovlivněn i druhou terpyridinovou jednotkou.

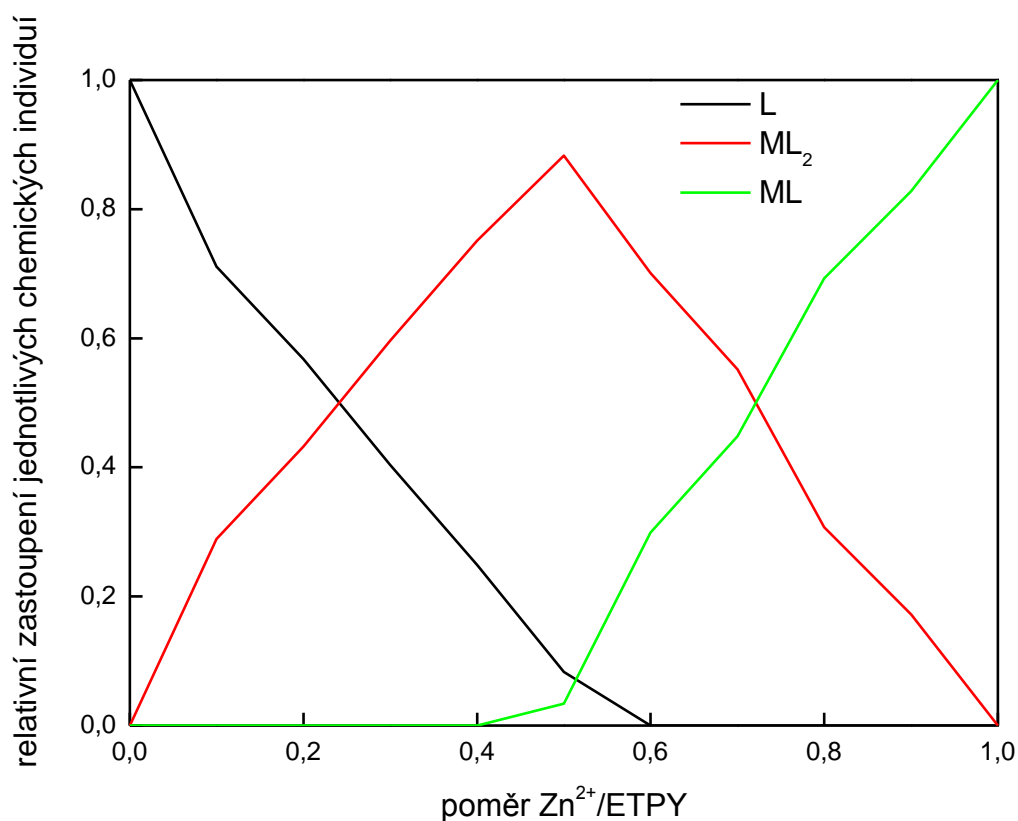
Tabulka 5.1: Chemický posun δ signálů protonů terpyridinové jednotky na základě přidavku Zn^{2+} a jeho komplexace s ETPY. (d_3 -acetonitril)

δ/ppm	A3	A4	A5	A6	B3
ETPY	8,64	7,96	7,45	8,71	8,49
$\text{Zn}(\text{ETPY})_2^{2+}$	8,53	8,14	7,39	7,77	8,82
$\text{Zn}(\text{ETPY})^{2+}$	8,54	8,36	7,91	8,85	8,63

Tabulka 5.2: Změna chemického posunu δ signálů terpyridinové jednotky na základě jejího vestavení do různých komplexů (d_3 -acetonitril)

$\Delta\delta/\text{ppm}$	A3	A4	A5	A6	B3
$\text{ETPY} \rightarrow \text{Zn}(\text{ETPY})_2^{2+}$	-0,11	0,18	-0,06	-0,94	0,33
$\text{Zn}(\text{ETPY})_2^{2+} \rightarrow \text{Zn}(\text{ETPY})^{2+}$	0,01	0,22	0,52	1,08	-0,18

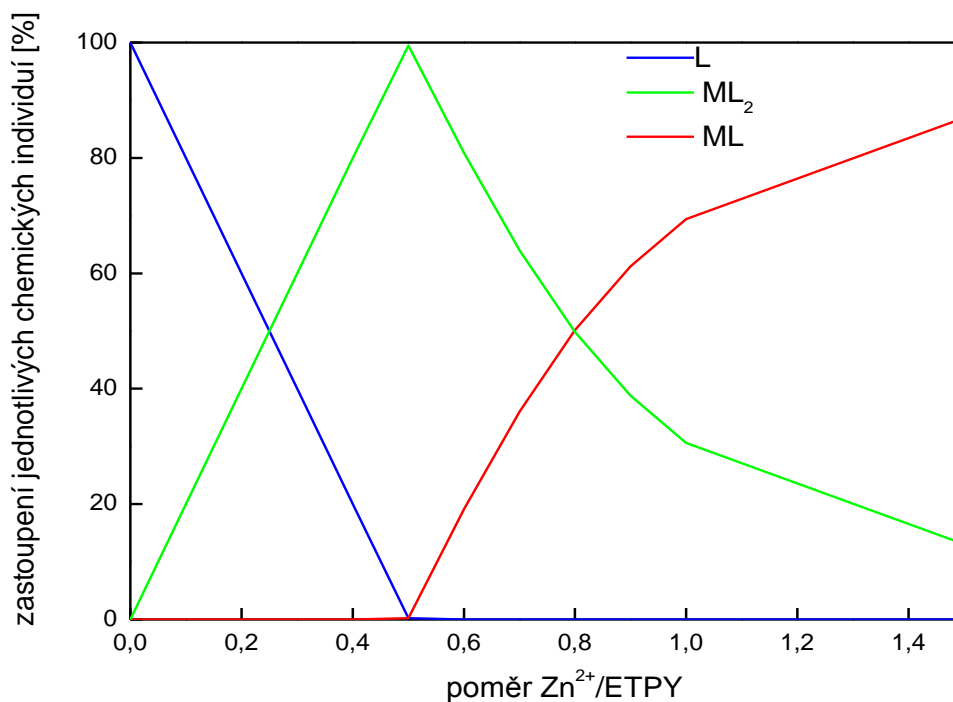
Relativní zastoupení jednotlivých chemických individuí, získané porovnáním jednotlivých spekter je znázorněné v Obr. 5.11



Obr. 5.11: Titrační křivka sestavená z NMR dat

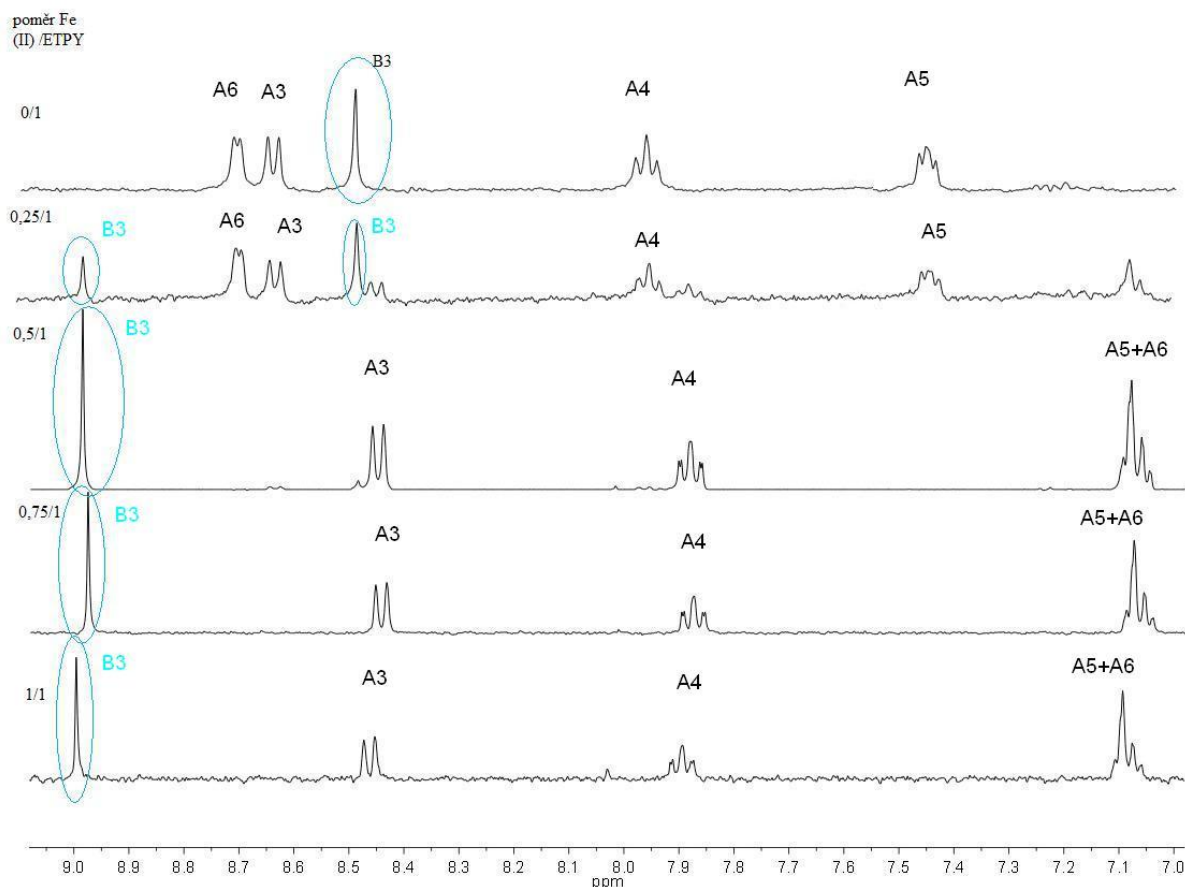
Relativní zastoupení bylo vypočteno i teoreticky, a sice z dat naměřených UV-VIS spektrometrií pomocí programu OPIUM. Z obou grafů je patrné, že pokles koncentrace volného ligandu klesá lineárně v rámci chyby, zatímco koncentrace komplexu ML_2 lineárně roste. V experimentálních datech je patrná nepřesnost, kdy při poměru $\text{M:L} = 1:2$,

teoreticky má být zastoupen jen komplex ML_2 , ale své zastoupení má jak volný ligand, tak komplex ML . To koresponduje i s Obr. 5.10, kdy v prostředním spektru jsou patrné signály pro komplex ML . Uvedeným programem byly vypočteny i konstanty stability pro jednotlivé přechody (viz Tabulka 5.3)



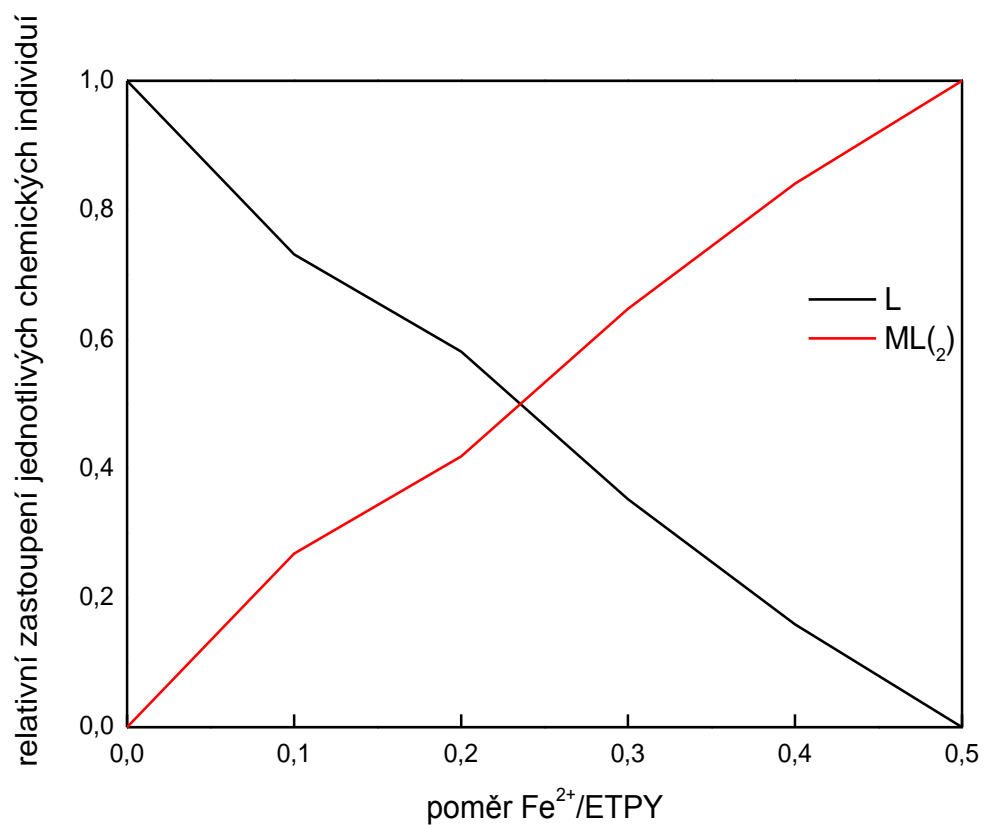
Obr. 5.12: Modelová titrační křivka nasimulovaná pomocí dat z UV-VIS spektroskopického měření

U železnatých iontů byla proměřena podobná série. Nicméně z NMR spekter byla patrná tvorba pouze jednoho komplexu (viz Obr. 5.13).

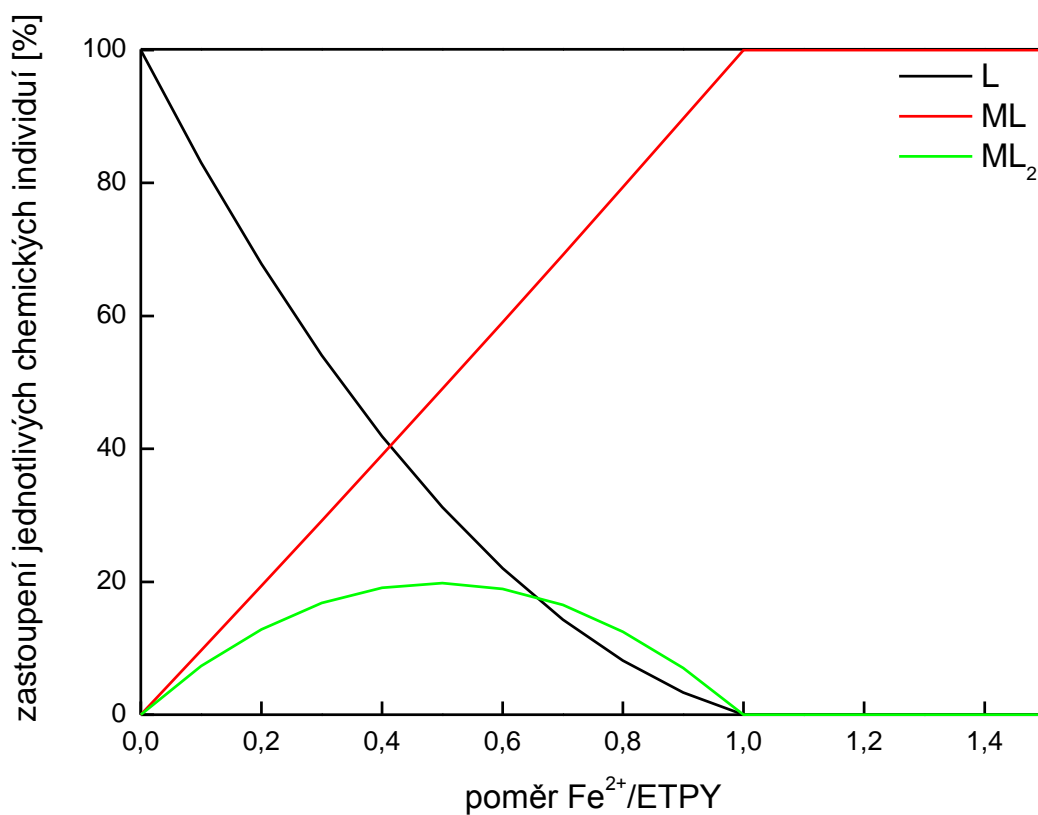


Obr. 5.13: ^1H NMR spektra při různých poměrech $\text{Fe}^{2+}/\text{ETPY}$

Tato skutečnost může mít několik možných vysvětlení: Jeden ze železnatých komplexů může být paramagnetický, a tedy NMR metodou nezměřitelný, nebo se při přidavku kovu tvoří pouze jeden komplex (buď ML nebo ML_2). Porovnáme-li posun signálu B3, je paralelní k posunu při komplexaci zinečnatých iontů s tímto ligandem, to naznačuje vznik komplexu ML_2 a paramagnetismus druhého komplexu. Dále i některá literatura uvádí, že komplexy železnatých iontů, mohou být paramagnetické[38]. Nicméně teoretická simulace ukazuje, že v průběhu komplexace (i když dle Obr. 5.7 dochází ke změně absorpance) dochází přímo k tvorbě komplexu ML , zatímco komplex ML_2 je zastoupen minimálně- do 20%.



Obr. 5.14: Titrací křivka sestavená z NMR dat

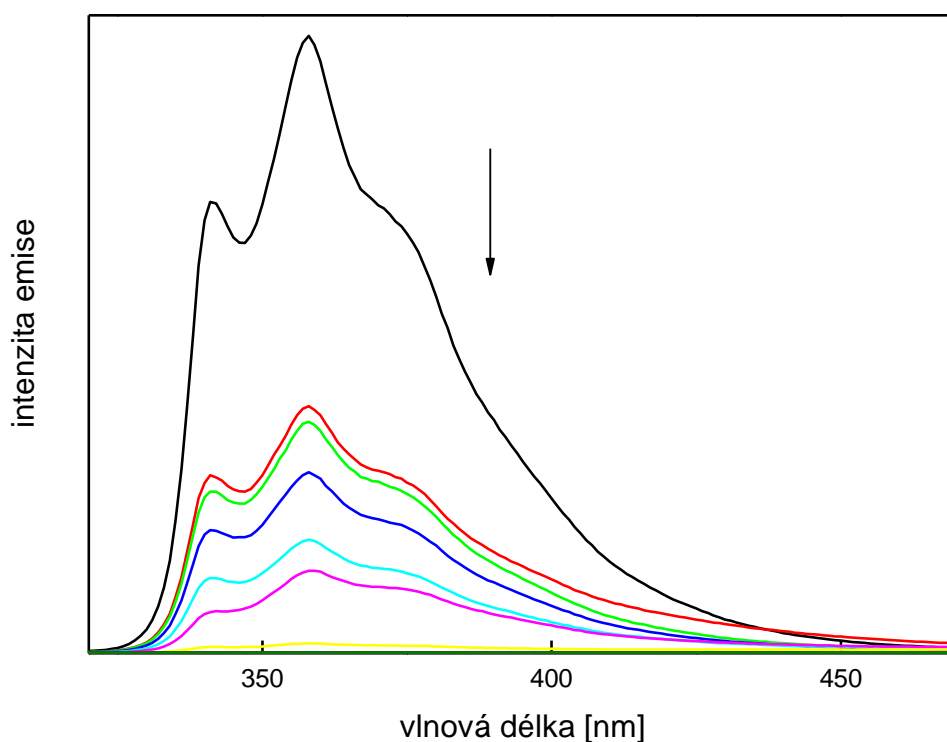


Obr. 5.15: Teoretická titrační křivka popisující komplexaci $Fe^{2+}/ETPY$

Všechna naměřená data můžeme porovnat s výstupy pro 4'-thienylterpyridin, kde převážná většina měření byla provedena v rámci mé bakalářské práce, nově byla proměřena emisní spektra tohoto ligandu a jejich změna v závislosti na přídatku kovu.

5. 5 Komplexace TPYTHIO s Fe^{2+} a Zn^{2+}

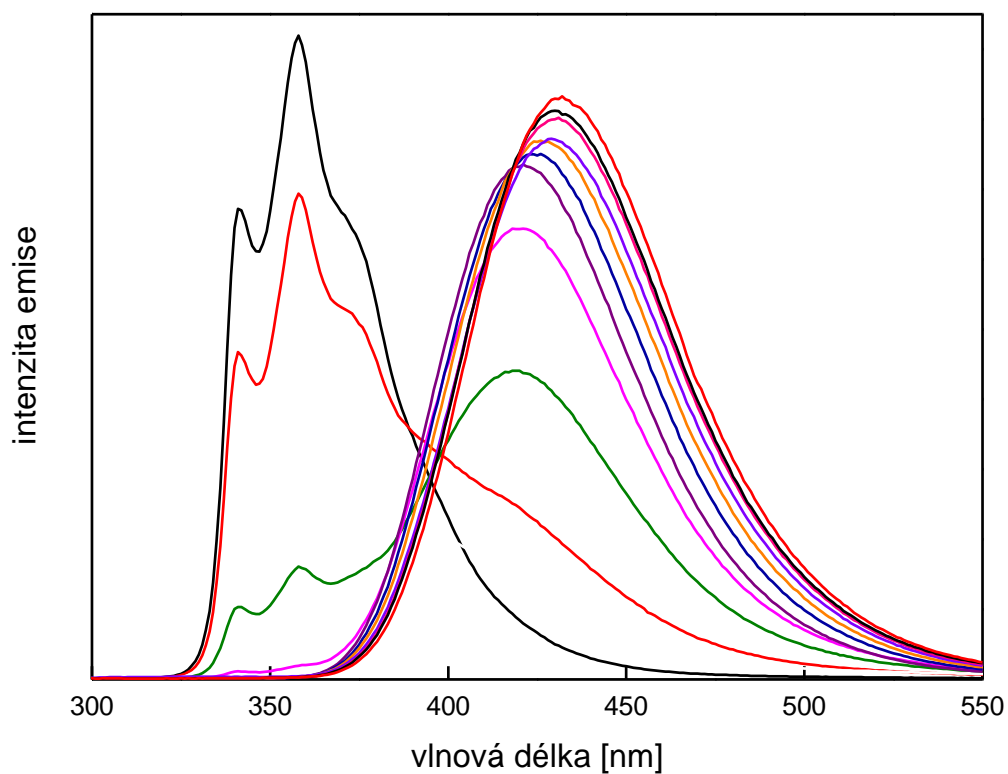
Emisní spektra TPYTHIO a jejich změna při komplexaci Fe^{2+} a Zn^{2+} iontů byla měřena při excitační vlnové délce 280 nm.



Obr. 5.16: Emisní spektrum TPYTHIO a jeho změna po přidání Fe^{2+}

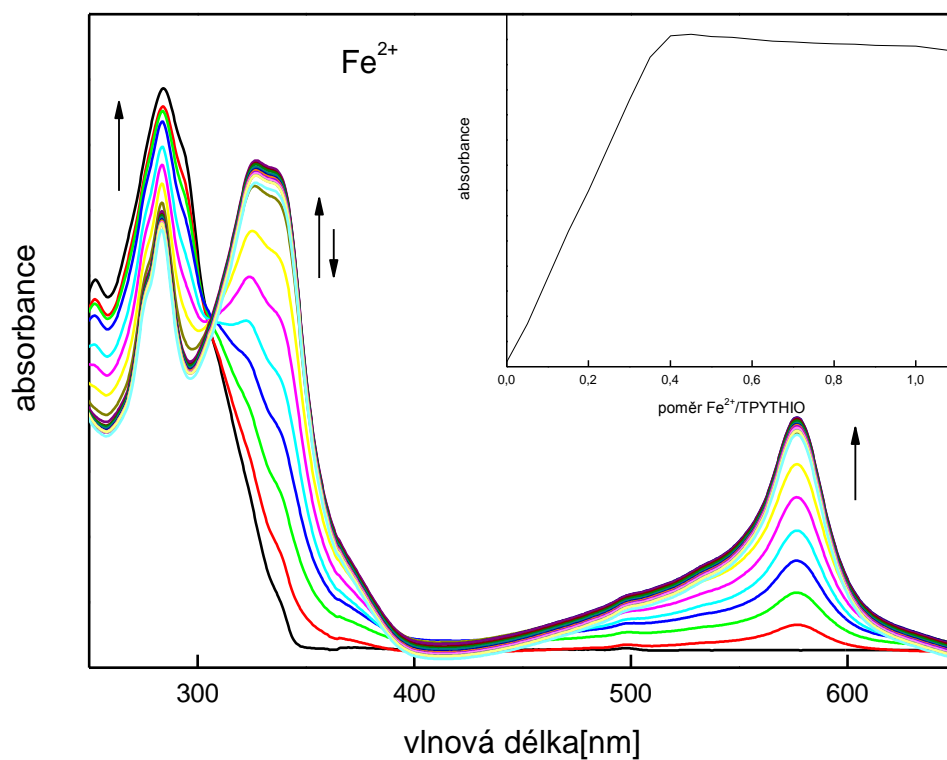
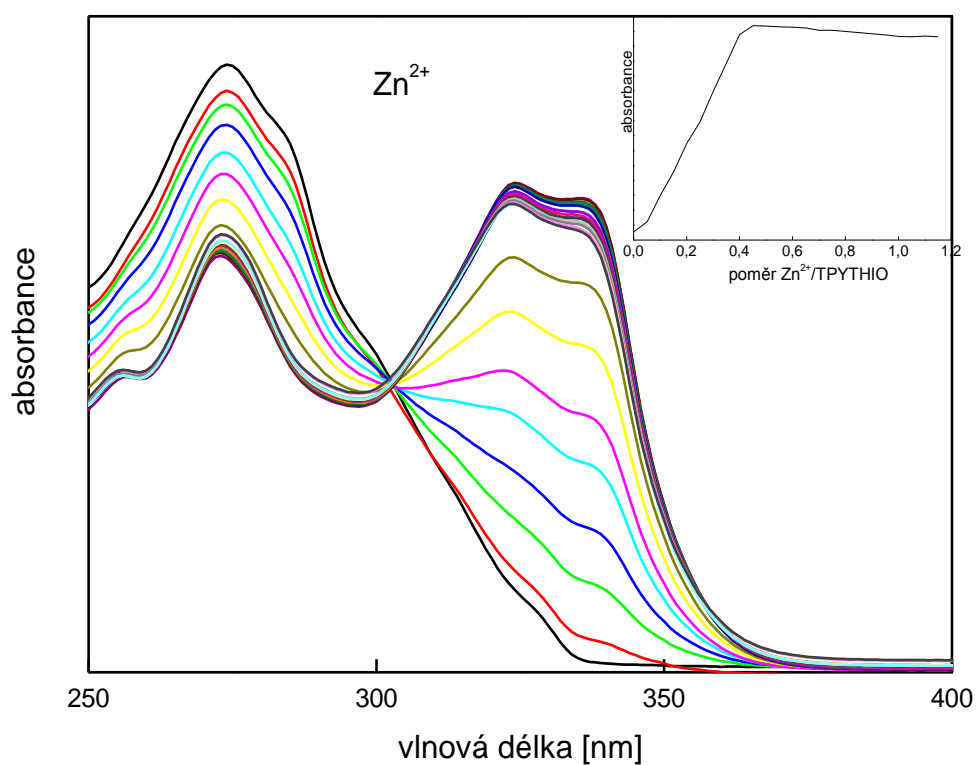
Stejně jako u ETPY i zde po přidání Fe^{2+} dochází ke snížení intenzity emise, až postupně k úplnému zhasnutí (Obr. 5.16). Rozdíl je ve tvaru spektra, a je způsoben tím, že se do emise zapojuje i thienylová jednotka.

U zinečnatých jednotek je trend též podobný. Nejenže dochází k posunu emisního maxima k větší vlnové délce při tvorbě komplexu ML_2 , v grafu (Obr. 5.17) je zřejmý i posun se stejným trendem při vzniku komplexu ML .

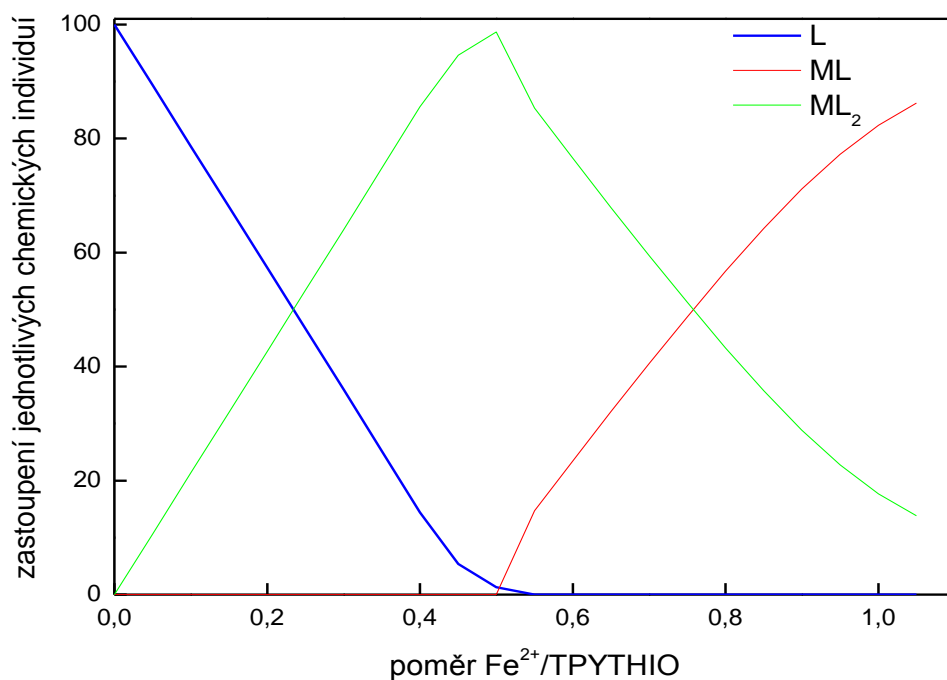


Obr. 5.17: Emisní spektrum TPYTHIO a jeho změna v závislosti na přidavku Zn^{2+} iontů.

U ostatních metod sledování komplexací byl zaznamenán veskrze podobný průběh. Z Obr. 5.18 a 5.19 je zřejmé, že i UV-VIS spekter je nápadně rozlišena komplexace do 1. stupně, při tvorbě komplexu ML se absorbance již tolik nemění a to v obou případech. Stejně tak v NMR studii byla u železnatých iontů zaznamenána jen jedna změna signálů, jen s tím rozdílem, že na základě teoretické kalkulace by měly být zastoupeny všechny tři jednotlivé formy- L, ML_2 i ML (Obr. 5.20).



Obr. 5.18 a 5.19: Studium komplexace TPYTHIO s Zn^{2+} a Fe^{2+} UV-VIS spektroskopií, ve výřezu pak změna absorbance při jednotlivých poměrech M/L u 325, resp. 335 nm.



Obr. 5.20: Teoretická simulace titrační křivky pro komplexaci TPYTHIO + Fe^{2+} , modelováno z UV-VIS dat

Porovnáním těchto informací s přihlédnutím na podobnost ligandů ETPY a TPYTHIO lze předpokládat, že komplex ML je paramagnetický a nemá proto v NMR spektru žádný signál, stále to však nevysvětluje skutečnost, že jsme schopni pozorovat komplex ML₂ v teoretickém zastoupení pouhých 20%, tedy při koncentraci v řádech 10^{-5} mol/l. Byla vyzkoušena i metoda vnitřního standardu (ke všem látkám byl přidán stejný objem DCM), ale po zpracování spekter nebylo možné určit jednotný trend v zastoupení komplexu.

5.6 Konstanty stability

Z UV-VIS dat byly pomocí programu OPIUM vypočteny konstanty stability pro jednotlivé přechody. Konstanta k_{11} odpovídá komplexaci do 1. Stupně, popisuje tedy rovnici $\text{M} + 2\text{L} \leftrightarrow \text{ML}_2$. Konstanta k_{21} potom odpovídá komplexaci do 2. Stupně a popisuje

rovnici $ML_2 + M \leftrightarrow ML$. Celková konstanta β odpovídá pak součinu těchto dvou konstant, v logaritmické podobě součtu jejich logaritmů.

Tabulka 5.3: Vypočtené konstanty stability pro jednotlivé komplexace

Konstanta/komplexace	Log k_{11}	Log k_{21}	Log β
Zn²⁺/ETPY	10,89	20,47	31,36
Fe²⁺/ETPY	15,61	18,93	34,54
Zn²⁺/TPYTHIO	5,14	10,11	15,25
Fe²⁺/TPYTHIO	9,77	19,38	29,15

Z uvedených hodnot je zřejmé, že komplexy železnatých iontů mají větší hodnotu konstanty stability, byly by proto vhodnější pro tvorbu supramolekulárních polymerů. Nicméně zaměříme-li se na vlastnosti a použití, pak jsou vhodnější komplexy zinečnaté. Svůj podíl na tom má i jejich diamagnetický charakter a větší stálost zinku v oxidačním čísle 2.

5.7 Fosfoly

Bylo syntetizováno 5 látek odvozených od fosfolu, pomocí tříkrokových syntéz. Výtěžky z jednotlivých syntéz viz Tabulka 5.4

Tabulka 5.4: Výtěžky jednotlivých syntéz podle následujícího schématu

Reakce	R	Výtěžek
1	H	49,30%
	CH ₃	52,44%
	CHO	35,28%
3a (PPhS)	H	33,75%
	CH ₃	42,15%
	CHO	19,60%
3b(PP)	H	32,13%
	CH ₃	23,19%

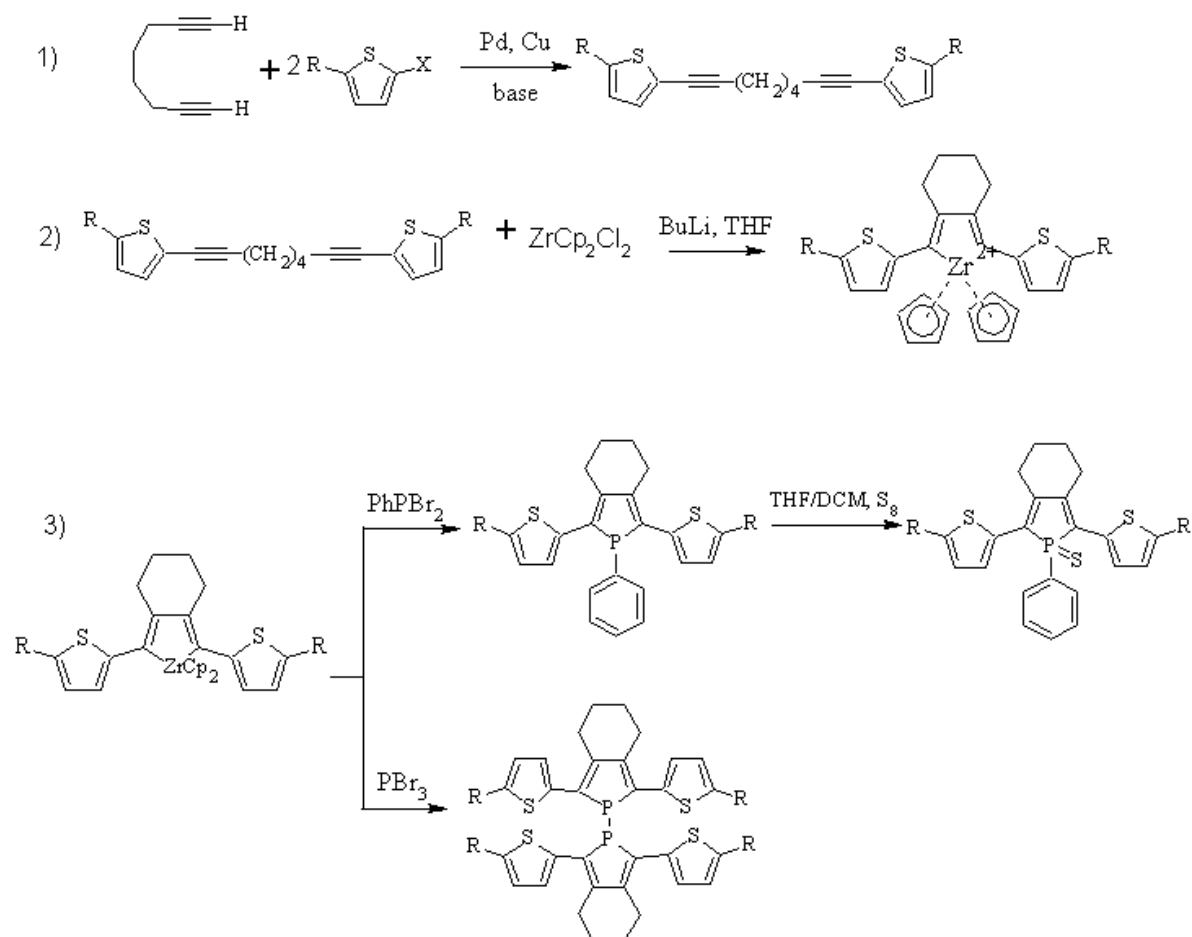
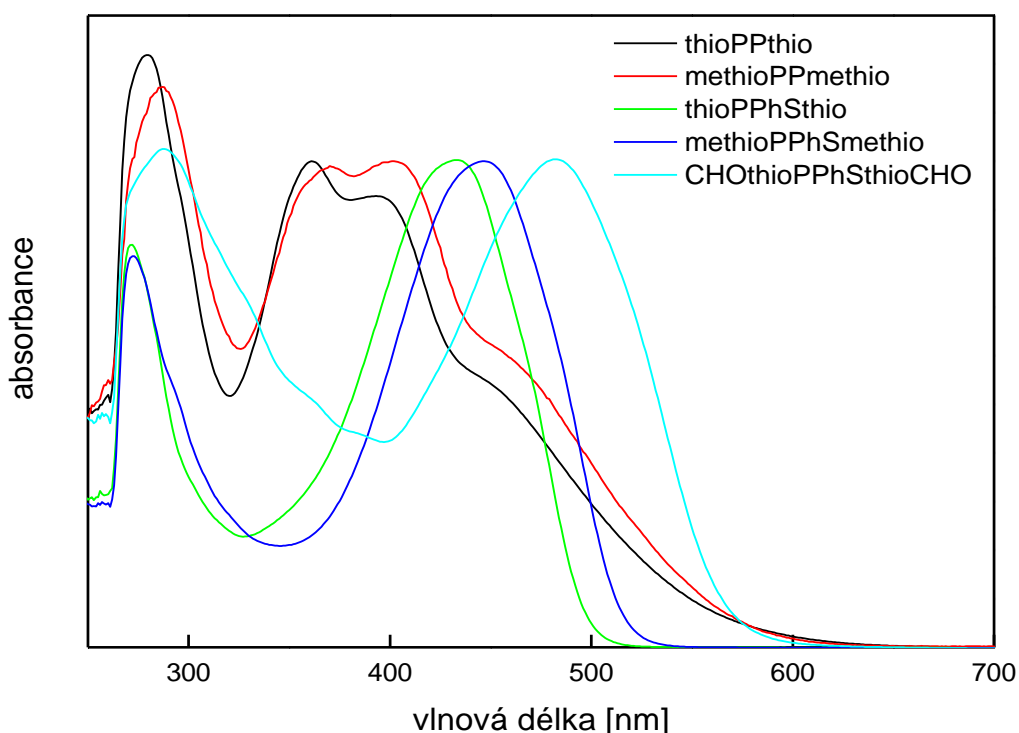


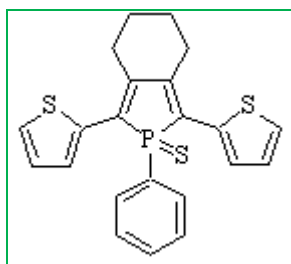
Schéma 5.1: Syntéza fosfolů

Z tabulky je zřejmé, že fosfoly označené PPhS, tedy ty, kde je na atom fosforu vázaný fenyl a síra, mají obecně vyšší výtěžky. Je to způsobeno větší stabilitou těchto látek a tedy možností čištění za přístupu kyslíku klasickou kolonovou chromatografií. Z tohoto trendu vybočuje CHOthioPPHStioCHO, je to patrně kvůli nutnosti ochránit aldehydický vodík, před reakcí s BuLi, čímž jsou způsobeny nějaké ztráty. Také chromatografie u tohoto produktu je složitější než u předchozích dvou. Všechny produkty byly charakterizovány pomocí UV-VIS spektroskopie, naměřené hodnoty byly normalizovány na stejnou hodnotu absorbance v absorpčním maximu.



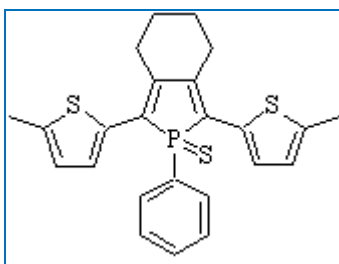
Obr. 5.21: UV-VIS spektra získaných látek odvozených od fosfolu

thioPPhSthio



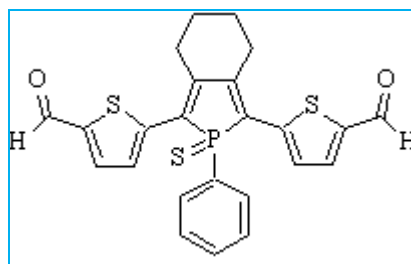
$$\lambda_{\max} = 436 \text{ nm}$$

methioPPhSthio



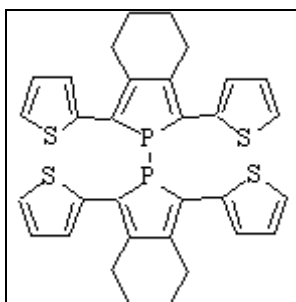
$$\lambda_{\max} = 446 \text{ nm}$$

CHOthioPPhSthio



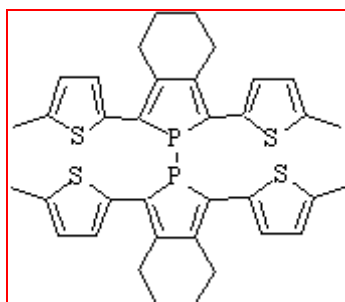
$$\lambda_{\max} = 486 \text{ nm}$$

thioPPthio



$$\lambda_{\max} = 361 \text{ nm}$$

methioPPmethio



$$\lambda_{\max} = 402 \text{ nm}$$

Obr. 5.22: Vzorce jednotlivých produktů a jejich λ_{\max}

Z grafu je jasně patrné, že spektra pro PPhS typ a pro PP typ jsou zcela odlišná, to je způsobeno intramolekulovou interakcí v případě PP typu. Zajímavý je posun absorpčních maxim, zatímco s přibýtkem elektropozitivní skupiny, tedy methylu, ve struktuře lze očekávat snížení vzdálenosti HOMO-LUMO hladin, a tedy posun k vlnovým délkám. U elektronegativních skupin, mezi ně patří i aldehydická skupina, lze očekávat vývoj přesně opačný. Zatímco v případě methylové skupiny se měření shoduje, v případě aldehydické skupiny je trend přesně opačný. Aldehydová skupina dává patrně vzniknout dipólu, čímž se vysvětluje další snížení šířky zakázaného pásu.

6 ZÁVĚR

Byl připraven ethynylterpyridin a byla prostudována jeho komplexace s ionty železnatými a zinečnatými. Z naměřených hodnot byly vypočteny konstanty stability, které jsou v obou případech vysoké. Komplex je tedy stabilní a vhodný k přípravě supramolekulárních polymerů. Dále byla ethynylová skupina polymerizována a vzniklý polymer byl dle možností charakterizován. Výsledky studia komplexace byly porovnány pro 2 ligandy : 4'-ethynyl-2,2':6',2''terpyridin a 4'thien-2-yl-2,2':6',2'' terpyridin.

Mimo to v rámci stáže na Université de Rennes 1, Rennes, Francie (département organométalliques et matériaux moléculaires) pod vedením M. Hissler a R. Réau bylo syntetizováno a charakterizováno 5 látek odvozených od fosfolu.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Chiang C. K., Park Y. W., Heeger A. J. Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G.: *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, 39, 1098
- [2] Burroughes J. H., Bradley D. D. C., Brown A. R., Marks R. N., Mackay K., Friend R. H., Burn P. L., Holmes A. B.: *Nature*, **1990**, 39, 1098
- [3] Schubert U. S., Hofmeier H., Newkome R. G.: *Modern terpyridine chemistry*, Wiley-VCH, **2006**
- [4] Blau F., *Ber. D. Chem. Ges.*, **1888**, 21, 1077
- [5] Morgan S. G., Burstall F. H., *J. Chem. Soc.*, **1931**, 20
- [6] Constable E. C., *Adv. Inorg. Chem.*, **1986**, 30, 69
- [7] Andres P. R., Schubert U. S., *Adv. Mater.*, **2004**, 13, 1043
- [8] Duprez V., Biancardo M., Spangaard H., Krebs F. C., *Macromolecules*, **2005**, 38, 10436
- [9] Duprez V., Biancardo M., Krebs F. C., *Sol. Energy Mater., Sol. Cells*, **2007**, 91, 230
- [10] Bolink J. H., Capelli L., Coronado E., Gavina P., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 5966
- [11] Tessore F., Roberto D., Ugo R., Pizzoti M., Quici S., Cavazzini M., Bruni S., De Angelis F., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 8967
- [12] Eryazici I., Moorefield C. N., Newkome G. R., *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 1834
- [13] Chelucci G., Thummel R. P., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3129
- [14] Shunmugam R., Gabriel G. J., Smith C. E., Khaled A. A., Tew G. N., *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 3904
- [15] Andres R., Schubert U. S., *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 1044
- [16] Wild A., Winter A., Schlütter F., Schubert U. S., *Chem. Soc. Rev.*, **2010**

- [17] Duffort V., Thouvenot R., Afonso C., Izzet G., Proust A., *Chem. Commun.*, **2009**, 6062
- [18] Alvaro M., Aprile C., Ferrer B., Sastre F., Garcia H., *Dalton Trans.*, **2009**, 7437
- [19] Heller M. Schubert U.S., *Eur. J. Org.Chem.*, **2003**, 947
- [20] Sielemann D., Winter A., Flörke U., Risch N., *Org. Biomol. Chem.*, **2004**, 2 863
- [21] Khatyr A., Ziesel R., *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 5515
- [22] C.Bruneau- organometallic catalysis, učební text, université de Rennes I, Rennes, Francie
- [23] Hocek M., *Chemické listy*, **2003**, 97, 1145
- [24] Vicente J.; Gil-Rubio J.; Barquero N.: *J. Polym. Sci: Part A: Polym Chem*, **2005**, 43, 3167
- [25] Potts K. T., Konwar D.: *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 4815
- [26] Newkome G. R., Cho T. J., Moorefield C. N., Mohapatra P. P., Godinez L. A.: *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 1493
- [27] Constable E. C., Cargill Thompson A. M. W.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3467
- [28] Newkome G. R., He E., Moorefield C. N.: *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1689
- [29] Ziener U., Lehn J.-M., Mourran A., Möller M.: *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 951
- [30] Piguet C., Bernardinelli G., Hopfgartner G.: *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2005
- [31] Sauvage J. P., Collin J. P., Chambron J. C., Guillerez S., Coudret C., Balzani V., Barigelletti F., De Cola L., Flamigni L.: *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 993
- [32] Zakeeruddin S. M., Nazeeruddin M. K., Pechy P., Rotzinger F. P., Humphry-Baker R., Kalyanasundaram K., Graetzel M., Shklover V., Haibach T.: *Inorg. Chem.*, **1997**, 36
- [33] Goze C., Ulrich G., Charbonniere L., Cesario M., Prange T., Ziesel R.: *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 3748
- [34] Barigelletti F., Flamigni L., Calogero G., Hammarstrom L., Sauvage J. P., Collin J. P.: *Chem. Commun.*, **1998**, 2333

- [35] Aït-Haddou H., Wiskur S. L., Lynch V. M., Anslyn E. V.: *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 11296
- [36] Dietrich-Buchecker C., Jimenez-Molero M. C., Sartor V., Sauvage J. P.: *Pure Appl. Chem.*, **2003**, 75, 1383
- [37] Holyer R. H., Hubbard C. D., Kettle S. F. A., Wilkins R. G., *Inorg. Chem.*, **1996**, 5, 622
- [38] Dobrawa R., Würthner F.; *J. Polym. Sci: Part A: Polym Chem*, **2005**, 43, 4981
- [39] Dobrawa R.: Synthesis and Characterization of Terpyridine- based Fluorescent coordination Polymers, dizertační práce, Würzburg, **2004**
- [40] Ikkala O., ten Brinke G.; *Science*, **2002**, 295, 2407
- [41] Yamasaki K., Yasuda M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 1324
- [42] Schmatloch S., Schubert U. S.; *Macromol. Symp.*, **2003**, 199, 483
- [43] Benniston A. C., Harriman A., Lawrie D. J., Mayeux A., Rafferty K., Russel O. D., *Dalton Trans.*, **2003**, 24, 4762
- [44] Freire, E.; Mayorga, O. L.; Straume, M., *Anal. Chem.* **1990**, 62, 950 A
- [45] Schubert U. S., Eschbaumer C.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 2892
- [46] Potts K. T., Usifer D. A., *Macromolecules*, **1988**, 21, 1985
- [47] Hanabusa K., Nakamura A., Koyama T., Shirai H., Hojo N., Kurose A, *Macromol. Chem.*, **1992**, 193, 1309
- [48] Calzia K. J., Tew G. N., *Macromolecules*, **2002**, 35, 6090
- [49] Schubert U. S., Hofmeier, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2002**, 23 411
- [50] Heller M., Schubert U.S., *Macromol. Rapid Commun.*, **2002**, 23, 411
- [51] Kimura M., Horai T., Hanabusa K. Shirai H., *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 459
- [52] Constable E. S.; *Macromol. Symp.*, **1995**, 98, 503
- [53] Kurth D. G., Higuchi M.; *Soft Matter*, **2006**, 2, 915
- [54] Kelch S., Rehahn M.; *Macromolecules*, **1999**, 32, 5818
- [55] Beck J. B., Rowan S. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 13922
- [56] Cyrański M. K., Krygowski T. M., Katritzky A. R., von Ragué Schleyer P.: *J. Org. Chem*, **2002**, 67, 1333

- [57] Fave C., Hissler M., Karpati T., Rault-Berthelot J., Deborde V., Toupet L., Nyulászi L., Réau R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126,6058
- [58] Su H.C., Fadhel O., Yang C. J., Cho T. Y., Fave C., Hissler M., Wy C. C., Réau R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 9259
- [59] Atar S., Bowmaker G. A., Alcock N. W., Frye J. S. Bearden W. H., Nelson J.: *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4743
- [60] Matano Y., Miyajima T., Imahori H., Kimura Y., *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 8200
- [61] Nohra B., Rodriguez- Sanz E., Lescop C., Réau R.: *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 3398
- [62] Leca F., Lescop C., Toupet L., Réau R.: *Organometallics*, **2004**, 23, 6191
- [63] Hissler M., Lescop C., Réau R.: *C.R. Chimie*, **2008**, 11, 628
- [64] Eichele K., Wasilischen W. L., Kessler J. M., Solujic L., Nelson J. H.: *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3904
- [65] Hay C., Hissler M., Fischmeister C., Rault-Berthelot J. Toupet C., Nyulászi L. Réau R.: *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 4222
- [66] Bergounho C., Neibecker D., Réau R.: *J Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 1370
- [67] Neibecker D., Réau R.: *New J. Chem.*, **1991**, 15, 279
- [68] Sauthier M., Boris L. G., Deborde V., Toupet L., Halet J. F., Réau R.: *Angew. Chem.Int. Ed.*, **2001**, 40, 228
- [69] Leca F., Sauthier M., Deborde V., Toupet L. Réau R.: *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 3785
- [70] Joly D., Tondelier D., Deborde V., Geffroy B., Hissler M., Réau R.: *New J.Chem.*, **2010**, 34, 1603
- [71] Mao S. S. H., Tilley T. D.: *Macromolecules*, **1997**, 30, 5566
- [72] Sebastian M., Hissler M., Fave C., Rault- Berthelot J., Odin C., Réau R.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 6152
- [73] Fagan P. J., Nugent W. A., Calabrese J. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 1880

- [74] Štenclová P., Příprava organokovových polymerů, bakalářská práce, Praha **2009**
- [75] V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel: *J.Org. Chem.* **1997**, 62,1491
- [76] Trhlíková O., Zedník J., Vohlídal J., Sedláček J, *J. Macromol. Chem. Phys.* (submitted)
- [77] Lin C.-T., Böttcher W., Chou M., Creutz C. a Sutin N.: *J.Am.Chem. Soc.*, **1976**, 98, 6536